UNIVERSITE DE LAUSANNE - FACULTE DES SCIENCES

INFLUENCE D'UNE DISTORSION UNIAXIALE SUR LA STRUCTURE DE BANDE DES METAUX DE TRANSITION CUBIQUES

THESE DE DOCTORAT

présentée à la Faculté des Sciences
de l'Université de Lausanne

par

MICHEL POSTERNAK

Physicien diplômé

Clausthal-Zellerfeld
Bönecke-Druck
1976

UNIVERSITE DE LAUSANNE - FACULTE DES SCIENCES

INFLUENCE D'UNE DISTORSION UNIAXIALE SUR LA STRUCTURE DE BANDE DES METAUX DE TRANSITION CUBIQUES

THESE DE DOCTORAT

présentée à la Faculté des Sciences
de l'Université de Lausanne

par

MICHEL POSTERNAK

Physicien diplômé

Clausthal-Zellerfeld
Bönecke-Druck
1976

Imprimatur

Université de Lausanne
Faculté des Sciences

Vu le rapport présenté par le jury d'examen, composé de
MM les Professeurs Samuel Steinemann, directeur de thèse, Martin Peter et W. Waeber, experts, André Delessert, président du jury

le Conseil de Faculté autorise l'impression de la thèse de
M. Michel Posternak, physicien diplômé de l'Université de Lausanne
intitulée "Influence d'une distorsion uniaxiale sur la structure de bande des métaux de transition cubiques"

Lausanne, le 22 juin 1976

Le doyen de la Faculté des Sciences:
André Delessert

A. Delessert

UNIV. LEIDEN BIBL.

A MES

PARENTS

LISTE DES ABREVIATIONS

Cette liste comprend également les noms des programmes d'ordinateur cités dans le texte

---

APW	(Augmented Plane Waves) Ondes planes augmentées
ASA	(Atomic Sphere Approximation) Approximation de la sphère atomique
BSW	Bouckaert-Smoluchowski-Wigner
cc	Cubique centré
cfc	Cubique à faces centrées
cs	Cubique simple
DBAND	Programme de calcul d'aires extrémales de la surface de Fermi avec distorsion uniaxiale
DDSMTR	Programme de calcul des intégrales de recouvrement à deux centres de Pettifor
dHvA	de Haas-van Alphen
GNU	Programme de calcul de la densité d'états électroniques pour la structure cubique (D'après Gilat)
KKR	Korringa-Kohn-Rostoker
LCAO	(Linear Combination of Atomic Orbitals) Combinaison linéaire d'orbitales atomiques
NFE	(Nearly Free Electrons) Electrons presque libres
OPW	(Orthogonalized Plane Waves) Ondes planes orthogonalisées
OR GHX	Programme de calcul de la densité d'états électroniques pour les structures tétragonale et trigonale (D'après Gilat)
PW	(Plane Waves) Ondes planes
QR	Méthode de résolution du problème de valeurs propres de Francis
RANF	Sous-programme de calcul de nombres réels distribués uniformément dans l'intervalle {0,1}
Ryd	Rydberg

TB	(Tight Binding Method) Méthode des liaisons fortes
ua	Unités atomiques
UNIAX	Programme de calcul d'aires extrémales et de leurs dérivées par rapport à un paramètre de distorsion
ZB	Zone de Brillouin
ZBI	Domaine irréductible d'une zone de Brillouin

TABLE DES MATIERES

		Page
CHAPITRE I	INTRODUCTION	1
CHAPITRE II	FORMALISME	6
2.1	Unités	6
2.2	Méthodes d'étude des propriétés des bandes d	6
2.3	Formalisme à composantes multiples	15
2.4	Réduction de l'équation séculaire dans $\mathcal{H}_d$ ou $\mathcal{H}_s$	21
2.5	Structure de bande représentée en série de perturbation de l'hybridation dans $\mathcal{H}_d$, $\mathcal{H}_s$ et $\mathcal{H}$	24
2.6	Dérivées de la structure de bande par rapport à un paramètre	30
CHAPITRE III	MODELE	34
3.1	Introduction du modèle de Pettifor	34
3.2	Distorsion du réseau	43
CHAPITRE IV	STRUCTURE DE BANDE DU CUIVRE ET HYBRIDATION	47
4.1	Généralités	47
4.2	Parties s et d de la structure de bande du cuivre	53
4.3	Partie d de la densité d'états	56
CHAPITRE V	STRUCTURE DE BANDE D PURE D'UN RESEAU CFC SOUS L'EFFET DE CISAILLEMENTS	61
5.1	Généralités	61
5.2	Cisaillements et singularités de Van Hove	67
5.3	Densités d'états	77

Page

CHAPITRE VI SURFACE DE FERMI DU MOLYBDENE SOUS L'EFFET D'UNE DISTORSION UNIAXIALE 80

6.1 Généralités 80
6.2 Méthode expérimentale et résultats 83
6.3 Calcul numérique des dérivées des aires extrémales 86
6.4 Calcul analytique des dérivées des aires extrémales 97
6.5 Développement des aires extrémales et de leurs dérivées en termes de l'hybridation 101

CHAPITRE VII CONCLUSIONS 113

APPENDICE A UNIAX, un nouveau programme de calcul des aires extrémales et de leurs dérivées 116

APPENDICE B Calcul d'intégrales dans l'espace réciproque 119

APPENDICE C Surface de Fermi du molybdène sous l'effet d'une distorsion uniaxiale: résultats expérimentaux et calculs récents 125

REFERENCES 132

CHAPITRE I INTRODUCTION

En 1969, Fischer, Peter et Steinemann ont démontré l'existence d'une corrélation entre structure électronique et élasticité dans les métaux de transition, se manifestant en particulier par le comportement en température des cisaillements. Une distorsion du réseau modifiant en général l'énergie du gaz d'électrons, il en découle une contribution de bande aux modules élastiques. La discussion de ces auteurs est basée sur une extension du modèle de Leigh (1951), dans lequel les états électroniques voisins d'une face de la zone de Brillouin se déplacent comme cette face dans l'échelle des énergies. La distorsion de la zone de Brillouin produit en conséquence un réarrangement des états qui dépend de manière sélective du type de cisaillement. Le principal résultat de Fischer et al. est que la contribution électronique aux modules de cisaillement comprend deux termes, que l'on peut décrire comme suit: le premier terme provient du changement de l'énergie de bandes électroniques partielles associées aux faces de la zone de Brillouin, tandis que le second, qui dépend du carré du potentiel de déformation correspondant, est dû à un mécanisme de transfert entre ces différentes bandes. Dans ce modèle, le potentiel de déformation est un coefficient phénoménologique, et son utilisation en dehors de ce contexte peut être délicate. Pour aller plus loin, il faudrait réellement faire un calcul de structure de bande sous contrainte, et calculer une expression des modules de cisaillement qui pourrait ensuite être mise en relation avec un modèle phénoménologique donné, comme le font par exemple Waeber et Averbuch (1976). Il est cependant essentiel de voir qu'une telle démarche ne donnera des résultats satis-

faisants que si le calcul de bande utilisé reproduit correctement le comportement de chaque niveau d'énergie individuel sous l'effet de la distorsion. L'évaluation des contributions électroniques aux constantes élastiques comporte en effet des intégrales du spectre d'énergie ou de ses dérivées par rapport à la déformation, portant sur toute la zone de Brillouin.

Il existe heureusement des grandeurs physiques, qui permettent un test direct et sélectif d'un modèle de structure de bande. L'effet de Haas-van Alphen (dHvA), par exemple, permet de mesurer simultanément une aire extrémale de la surface de Fermi, ainsi que sa dérivée par rapport à une distorsion. On dispose ainsi d'un moyen d'accès à des caractéristiques d'une bande bien déterminée, dans une région très limitée de l'espace réciproque. Cette méthode a été utilisée avec succès par Griessen (1973) dans le cas des métaux simples.

Une justification importante de ce travail consistera donc à démontrer la validité d'un hamiltonien, qui doit permettre de représenter correctement la structure de bande des métaux de transition sous l'effet d'une distorsion du réseau, au moins dans le voisinage du niveau de Fermi. Il devrait être possible d'utiliser ensuite un tel modèle pour le calcul de grandeurs physiques plus complexes, comme les constantes élastiques ou la magnétostriction.

Il est bien connu que le modèle de "l'électron presque libre" (NFE) n'est pas applicable aux métaux de transition, par suite de la présence des électrons d de valence. Ceux-ci donnent naissance à une bande d étroite, de type "liaisons fortes" (TB), qui se mélange (s'hybride) avec la bande s-p plus large, à caractère d'électrons presque libres. Seule cette dernière bande est bien décrite par les paramètres de pseudopotentiel, qui caractérisent la faible diffusion des électrons s ou p par les sites atomiques. Récemment, Waeber et Shively (1973) ont montré qu'en reformulant

la théorie de l'état à un électron en un langage à composantes multiples, où chaque état composant décrit un caractère différent (s, d, etc), il est possible de traiter les métaux de transition sur le même plan que les métaux simples. Bien que dans son état actuel, cette théorie ne soit pas directement applicable à un problème concret, nous avons cependant retenu pour ce travail son formalisme. Ce dernier est en effet séduisant, d'une part par sa généralité et d'autre part à cause de l'intérêt qu'il présente, en particulier lorsqu'on développe le spectre en série de perturbation de l'hybridation. Au moyen d'un tel développement, nous préciserons la notion de parties "s" et "d" d'une structure de bande, puis dans un calcul d'aire extrémale de la surface de Fermi du molybdène, nous séparerons les contributions dues à l'hybridation des contributions s ou d pures.

Puisque dans ce travail nous nous intéressons avant tout à la dépendance concernant la distorsion de la structure de bande à caractère d, il est tentant de ne prendre en considération que les électrons d et de négliger l'influence des électrons s. Cette hypothèse est certainement justifiée si l'on étudie l'influence d'un cisaillement sur le grand pic au haut de la densité d'états de la structure cfc, qui est à plus de 80 % de caractère d. Nous verrons que l'effet d'un cisaillement du réseau sur ce pic découle principalement du comportement de quelques singularités de la bande d. Nous démontrerons par contre dans le cas du molybdène que certaines portions de la surface de Fermi à caractère essentiellement d présentent expérimentalement une dépendance de la distorsion uniaxiale qui ne peut être expliquée par le calcul sans introduire l'hybridation.

Pour décrire la structure de bande sous distorsion, nous avons fait usage de l'hamiltonien de Pettifor (1969), qui est formulé en termes de deux paramètres dits "résonnants", caracté-

risant la diffusion des électrons d. De manière plus précise, les potentiels atomiques dans un métal de transition se recouvrent à un point tel que le potentiel cristallin total à mi-distance de deux atomes voisins se trouve en dessous des niveaux atomiques d. Les électrons d ne se trouvent donc plus dans des états liés vrais, mais plutôt dans des états liés virtuels (Friedel, 1956), dotés d'une durée de vie finie. Le niveau atomique d, infiniment étroit, s'élargit donc autour de l'énergie E_d en une résonance de largeur W. Ces deux paramètres E_d et W décrivent non seulement la bande d, mais aussi son hybridation avec la bande parabolique. Enfin, Pettifor (1970), affirme ce qui suit: de même que le facteur de forme du pseudopotentiel qui est indépendant de la structure cristalline particulière, les paramètres résonnants peuvent être considérés de manière analogue quand on calcule la structure de bande au moyen de son modèle (voir paragraphe 3.1). Ce travail consistera donc aussi à tester la validité de l'hypothèse de Pettifor, et nous le ferons en utilisant les mesures dHvA de Griessen sur le molybdène. D'une manière tout à fait générale, l'étude des effets d'une tension uniaxiale ou hydrostatique sur la surface de Fermi présente un grand intérêt: par l'intermédiaire des paramètres d'un modèle décrivant la structure de bande, on obtient une information supplémentaire concernant le potentiel cristallin et ses dérivées par rapport à la distorsion. C'est ce potentiel qui est nécessaire (en tenant compte encore des effets d'échange et de corrélation) pour déterminer l'énergie de cohésion ainsi que le comportement de bien des propriétés physiques macroscopiques sous contrainte. Notons ici que le choix du modèle de Pettifor est essentiellement motivé par sa simplicité en ce qui concerne sa paramétrisation en fonction d'une distorsion. D'autres modèles récents pourraient aussi être envisagés avec profit dans certaines situations. Si l'on néglige l'hybridation par exemple, les modèles

d'Andersen (1975) qui sont basés sur l'approximation de la sphère atomique (ASA) présentent une forme particulièrement simple.

Le plan de ce travail se présente comme suit : au chapitre II, nous décrivons le formalisme de la théorie des bandes électroniques, qui est essentiellement celui de la théorie à composantes multiples de Waeber et Shively (1973). Au chapitre III, nous introduisons notre modèle en identifiant les opérateurs définis dans le chapitre précédent avec les différents blocs de "l'hamiltonien modèle" de Pettifor (1969). Nous y incluons également la dépendance de la distorsion du réseau. Au chapitre IV, nous étudions, au moyen d'un développement en série de perturbation, l'influence de l'hybridation sur la structure de bande du cuivre. Au chapitre V, nous montrons les effets d'une distorsion de cisaillement sur la structure de bande d pure dans un réseau cfc. Nous présentons dans le chapitre VI les résultats expérimentaux de Griessen concernant les lentilles électroniques du molybdène, et les analysons en termes de notre modèle. Des données récentes, relatives à l'ensemble de la surface de Fermi de ce métal sont discutées dans l'appendice C. Dans le chapitre VII enfin, nous apportons nos conclusions. Ce travail a comporté l'élaboration de nombreux programmes d'ordinateur. Faute de place, nous sommes dans l'impossibilité d'en donner ici une description, même sommaire. Les noms des programmes les plus importants sont cependant cités dans le texte, et sont à disposition du lecteur intéressé. Seul un programme de calcul d'aires extrémales et de leurs dérivées par rapport à une distorsion uniaxiale est donné en appendice, à titre d'exemple.

CHAPITRE II. FORMALISME

2.1 Unités

En raison des simplifications de notation qui en résultent, nous utiliserons exclusivement dans ce travail, les unités atomiques (ua) de longueur et d'énergie. L'unité atomique de longueur est le rayon de la première orbite de Bohr $\hbar^2/me^2$, tandis que l'unité d'énergie, appellée Rydberg (Ryd), est l'énergie de ionisation de l'atome d'hydrogène $me^4/2\hbar^2$. Ecrivant l'équation de Schrödinger d'un électron dans le champ coulombien d'un noyau de nombre atomique Z, on vérifie immédiatement que l'opérateur d'énergie cinétique devient, dans ce système d'unités, $-\nabla^2$ au lieu de $-(\hbar^2/2m)\nabla^2$. De même, l'énergie potentielle est $-2\ Z/r$ au lieu de $-Ze^2/r$. Cela revient à poser $\hbar = 1$, $m = \frac{1}{2}$ pour la masse de l'électron et $e^2=2$ pour le carré de sa charge. Faisons cependant remarquer que cette notation peut parfois entraîner des confusions.

Afin d'établir le lien avec les travaux expérimentaux, en particulier, nous rappelons les importantes relations de conversion suivantes: 1 unité atomique de longueur = 0,528 $\mathring{A}$; 1 Rydberg = 13,5 eV.

2.2 Méthodes d'étude des propriétés des bandes d

Au cours des dernières années, le problème de la détermination des valeurs propres et des vecteurs propres de l'équation de Schrödinger pour un potentiel périodique donné a subi une profonde évolution. Ceci est dû principalement aux deux causes suivantes: (i) Les progrès accomplis dans la technologie d'ordinateurs dotés

d'une grande capacité de mémoire, ont permis l'élaboration de systèmes très perfectionnés et rapides, conditions nécessaires pour résoudre numériquement l'équation de Schrödinger. (ii) L'emploi de modèles de plus en plus élaborés, décrivant le problème physique.

Nous allons passer brièvement en revue les méthodes qui ont été développées durant les dernières années pour résoudre le problème de la structure de bande des métaux de transition. Soulignons cependant que l'étape ultime ne devrait pas seulement être la connaissance des niveaux d'énergie électronique, mais aussi la détermination des fonctions d'onde, dont dépendent très directement de nombreuses propriétés physiques.

Il existe aujourd'hui deux grandes catégories de méthodes conventionnelles qui ont été appliquées avec un succès tel que de nombreux physiciens pensent que l'exploration de la théorie des structures de bande dans les matériaux cristallins est maintenant terminée (par ex. Ziman, 1971).

A la première catégorie appartiennent les méthodes de diffusion, qui comportent la décomposition de l'espace de position en régions atomiques sphériques et en régions interstitielles. Les plus connues sont la méthode des fonctions de Green ou KKR (Korringa (1947), Kohn et Rostoker (1954)) et la méthode des ondes planes augmentées ou APW de Slater (1937). Ces méthodes sont d'un emploi difficile et nécessitent l'usage d'ordinateurs puissants. De plus, le formalisme n'est pas transparent, et cache nombre de caractéristiques physiques de la structure de bande sousjacente. Utilisons par exemple KKR ou APW pour calculer la structure de bande d'un métal de transition comme le cuivre ou le nickel (voir figure 1a). Le résultat ultime peut être expliqué en termes d'une bande étroite 3d coupant et s'hybridant avec une bande large s-p, mais cette propriété importante est complètement cachée par le formalisme. Enfin, la recherche des solutions de l'équation KKR ou APW est très longue et laborieuse,

car les éléments de matrice dépendent explicitement de l'énergie. Pour ces raisons, on a cherché à élaborer des méthodes où la structure de bande finale apparaît de manière plus claire, dans un hamiltonien indépendant de l'énergie et paramétrisé en termes de quelques constantes physiques significatives.

Ces méthodes font partie de la seconde catégorie, ou approche de l'hamiltonien modèle, dans laquelle on décompose l'espace des fonctions d'onde en parties de type électron presque libre et de type liaisons fortes. Les travaux de Hodges et al. (1966), Mueller (1967) et Heine (1967) représentent les premiers pas vers une méthode de calcul de bande des métaux de transition à la fois plus efficace et plus intuitive.

Pour mieux comprendre leur procédé, partons de la théorie habituelle du pseudopotentiel, applicable dans le cas des métaux simples. En bref, l'idée de base est la suivante. Dans un métal comme l'aluminium ou le plomb, la charge du noyau est importante, et l'écrantage est relativement faible, de sorte que le potentiel devrait être fort. Or il se trouve que le potentiel effectif est au contraire très faible. Cette contradiction apparente provient du fait que dans l'aluminium, par exemple, des électrons 1s, 2s et 2p faisant tous partie des couches électroniques internes (états du coeur), sont localisés autour du noyau de l'atome. Les états de valence doivent être orthogonaux à ces états liés, et ne ressentent pas la forte attraction que subissent les électrons des couches internes de la part du noyau. Ces derniers occupent en effet déjà tout le sous-espace de Hilbert disponible pour l'effet d'attraction du noyau. Le résultat est donc qu'en utilisant des états de valence orthogonalisés aux états du coeur, la diffusion par le potentiel périodique des ions (le pseudopotentiel) est effectivement faible, de sorte que les méthodes de perturbation sont applicables. L'approximation d'ordre zéro de la théorie du pseudopotentiel consiste simplement à prendre

comme fonctions d'onde les états de l'élection libre. Pour passer à l'approximation suivante, il suffit de tenir compte des diffusions de Bragg entre états électroniques d'énergie presque semblable. Pratiquement, on part d'une onde plane orthogonalisée aux états du coeur, et de moment $\underline{k}$. Par l'intermédiaire du potentiel, elle peut être mélangée avec n'importe quel état obtenu à partir de $\underline{k}$ par déplacement de la valeur d'un vecteur du réseau réciproque. En fait, quelques vecteurs, choisis parmi les plus proches de l'origine suffisent. Pour un réseau cfc par exemple, on prend seulement 4 ondes planes: celle correspondant à l'origine ainsi que trois autres obtenues par translation de vecteurs du réseau réciproque ayant l'énergie la plus basse. On obtient finalement une équation séculaire de dimension 4x4, avec en général un pseudopotentiel qui dépend de $\underline{k}$.

Ce procédé est très différent de celui qui a été utilisé primitivement pour le calcul des bandes d, soit l'approximation des liaisons fortes. Dans ce cas, le point de départ consiste à prendre des niveaux d'énergies atomiques d et les fonctions d'ondes correspondantes dont l'amplitude décroît très rapidement quand on s'éloigne des atomes. On construit les bandes à partir d'une combinaison linéaire de telles fonctions d'ondes localisées. Le résultat est très satisfaisant, tant que l'on s'en tient à une bande d pure. La méthode devient par contre mauvaise au moment où l'on introduit des fonctions atomiques s et p pour décrire la structure de bande complète d'un métal de transition. La raison de cet échec apparaît sur la figure 1a, où l'on voit une branche, dont l'énergie peut très bien être approximée par une parabole, et dont l'état correspondant doit donc être une onde plane. L'intersection avec les bandes d se fait bien au dessus du bas de la parabole, ce qui signifie que les états d, que nous considérons dans le contexte de la méthode des liaisons fortes comme des états liés, ne le sont en fait

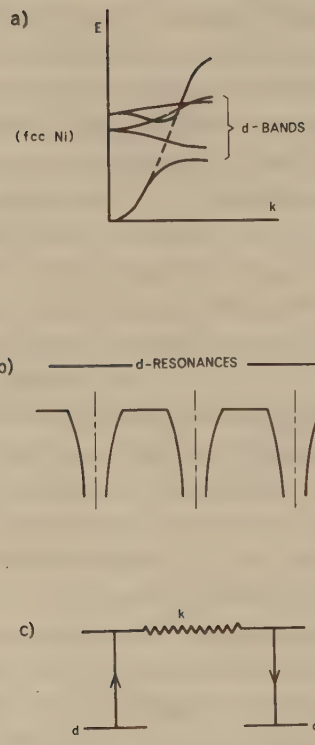


Fig. 1 a) Structure de bande d'un métal de transition cfc montrant l'hybridation entre une branche paraboliq et une branche d de même symétrie.

b) Le potentiel cristallin dans le modèle muffin-tin. Les niveaux atomiques d ont des énergies plus élevées que celles des régions plates du muffin-ti

c) Représentation schématique de l'interaction indire entre états d centrés aux positions atomiques.

pas. L'énergie d'un état lié devrait en effet se situer au dessous du bas de la parabole des électrons libres. En fait, nous avons affaire à un problème de résonance au milieu de la bande de l'électron libre. Une autre manière de comprendre la situation est de considérer le modèle du "muffin-tin", telle qu'il est utilisé dans les méthodes APW et KKR (figure 1b), mais pas nécessairement dans la méthode de l'hamiltonien modèle. On constate que le potentiel constant des régions interstitielles est situé au dessous des niveaux d. Ceux-ci ne sont donc en aucune manière des états liés. Les niveaux atomiques d agissent en fait comme des diffuseurs résonants. Comme l'a montré Heine (1969), c'est la répétition périodique de tels diffuseurs qui donne naissance à une bande d dotée d'une certaine largeur. Les niveaux atomiques d conservent une certaine signification, même dans le cristal, car leur caractère est préservé par la barrière centrifuge provenant du terme répulsif $\ell(\ell+1)/r^2$ ($\ell = 2$ pour les électrons d) dans l'équation de Schrödinger. Il faut associer cependant une durée de vie $\hbar/W$ à ces niveaux d, car ils peuvent traverser la barrière en se transformant en une onde plane de même énergie. C'est cette situation classique de résonance qui mène à l'expression du déphasage pour $\ell = 2$

$$\operatorname{tg} \eta_2 = \frac{\frac{1}{2}W}{E_d - E} \quad . \qquad (2.1)$$

La largeur W de la résonance est reliée à la durée de vie $\hbar/W$ de l'état lié virtuel d'énergie E_d par le principe d'incertitude. Nous n'entrerons pas dans le détail des transformations qui permettent d'aboutir à l'hamiltonien modèle. Nous renvoyons le lecteur intéressé aux revues de Dalton (1971) et Ehrenreich et al. (1968), ainsi qu'aux références qui s'y trouvent. Notons

seulement la forme finale de la matrice de l'hamiltonien, telle qu'elle apparaît dans la théorie semi-empirique de Hodges et al. (1966), de Mueller (1967), ou comme approximation de la théorie KKR chez Heine (1967), Hubbard (1967), Jacobs (1968) et Pettifor (1969)

$$H = \left(\begin{array}{c|c} H_{ss} & H_{sd} \\ \hline H_{ds} & H_{dd} \end{array}\right) . \qquad (2.2)$$

Le bloc H_{ss} décrit les bandes paraboliques s-p et a une forme semblable à la matrice de la théorie du pseudopotentiel que nous avons esquissée plus haut.

Les blocs non diagonaux représentent l'hybridation entre les bandes paraboliques d'électrons presque libres et les bandes d étroites. Ils sont responsables de la séparation des niveaux s et d de même symétrie, qui autrement se croiseraient (voir figure 1a).

Le bloc H_{dd} donne naissance aux bandes d étroites. Ses éléments de matrice sont formellement semblables à ceux que donne la théorie des liaisons fortes. Heine (1967) et Hubbard (1967) montrent pourtant que H_{dd} dépend du potentiel cristallin par l'intermédiaire d'éléments de matrice, de même type que ceux qui définissent l'hybridation dans H_{sd}, couplant cependant les états d aux ondes planes supérieures qui ont été négligées dans H_{ss}. Cela correspond physiquement au fait que les fonctions d centrées en chaque site atomique, ne peuvent interagir entre elles qu'indirectement, via les états d'ondes planes. La forme des intégrales de recouvrement qui apparaissent dans H_{dd}, caractéristiques de la théorie des liaisons fortes, doivent provenir de ces interactions indirectes. Un tel processus est

schématiquement représenté sur la figure 1c.

Les avantages pratiques de la méthode de l'hamiltonien modèle sur les méthodes KKR ou APW sont: (i) Les éléments de matrice sont indépendants de l'énergie. Le problème de valeurs propres peut être résolu en utilisant des algorithmes plus efficaces et rapides, décrits par exemple par Wilkinson (1965). (ii) L'ordre de la matrice est relativement petit. Il est, typiquement, de 9 pour la structure cfc, 12 pour la structure cc et de 21 pour la structure hexagonale. (iii) La forme en blocs de l'hamiltonien modèle permet une manipulation apparemment commode de la structure de bande s, d et de l'hybridation. (iv) Selon les besoins, l'hamiltonien modèle peut être utilisé pour la détermination directe des niveaux d'énergie, ou comme méthode d'interpolation; dans ce cas on ajuste, par un procédé de moindres carrés, un certain nombre de paramètres physiques comme les intégrales de recouvrement du bloc H_{dd} et les coefficients de pseudopotentiel du bloc H_{ss}.

Passons maintenant en revue certaines faiblesses de l'hamiltonien modèle, qui ont incité récemment Waeber et Shively (1973a, 1973b, 1973c) à une réévaluation complète du problème de la structure de bande des métaux de transition. Pour cette discussion revenons à la forme générale de l'hamiltonien à un électron, telle qu'elle apparaît dans l'équation de Schrödinger habituelle

$$H = -\nabla^2 + V \qquad (2.3)$$

(i) On trouve souvent dans la littérature l'affirmation que l'hamiltonien modèle est l'extension naturelle de la théorie du pseudopotentiel, lorsqu'aux états de type NFE, s'ajoutent des états de type d. Or toute la puissance et l'originalité de la théorie du pseudopotentiel provient du fait qu'ayant obtenu, par une transformation adéquate de H, le pseudohamiltonien H_p,

l'équation de Schrödinger prend la forme

$$H_p|\phi_p> = (-\nabla^2 + V_p)|\phi_p> = E|\phi_p> \qquad (2.4)$$

où V_p est le pseudopotentiel, qui est maintenant faible par rapport à l'énergie cinétique; V_p peut donc être traité comme une perturbation, et $|\phi_p>$ s'exprime comme une série rapidement convergente d'ondes planes. Or, en considérant (2.2) on ne voit aucunement apparaître une décomposition possible de l'hamiltonien modèle en un terme d'énergie cinétique et un terme de pseudopotentiel généralisé. Un des premiers buts de Waeber et Shively a donc été de reformuler le problème, pour permettre de traiter les métaux simples et les métaux de transition sur le même pied.

(ii) La matrice (2.2) apparaît comme la représentation de l'hamiltonien dans une "base" construite en ajoutant des états d supplémentaires aux ondes planes orthogonalisées (OPW). Or les OPW sous-tendent déjà l'espace orthogonal aux états de coeur, de sorte que les états d introduits ne sont linéairement indépendants ni des OPW ni des états de coeur. En d'autres termes, plus on inclut d'ondes planes dans l'équation séculaire, plus la solution devient arbitraire. Cet arbitraire de la fonction d'onde est donc intimement lié au fait que l'ensemble des fonctions utilisées pour représenter l'hamiltonien n'est pas un ensemble complet. L'hamiltonien modèle permet de calculer un spectre d'énergie, mais la détermination des fonctions d'onde n'est pas univoque, voire arbitraire.

(iii) L'équation (2.3) ne fait apparaître en aucune manière le phénomène de l'hybridation entre bandes paraboliques et bandes étroites. Ce n'est qu'après une transformation compliquée de H, et un choix en partie intuitif de fonctions de type s et d, que l'on peut reconnaître, dans la représentation de l'opéra-

rateur hamiltonien, les deux blocs d'éléments non diagonaux qui sont dans une certaine mesure arbitraires, et qui mélangent deux différents types d'états. Il n'existe à l'heure actuelle aucune théorie définitive et fondamentalement satisfaisante de l'hamiltonien modèle. Heine (1969,p.28) en est lui-même conscient lorsqu'il dit: "The proof of a pudding is in the eating ..."

(iv) Il faudrait encore préciser la notion d'état "de type s" ou "de type d". Dans une partie de la zone de Brillouin, une solution peut être du type électron libre, alors qu'ailleurs la même bande présente un caractère d marqué. La difficulté réside dans le fait que toute tentative d'inclure des fonctions de base possédant les deux caractères produit un ensemble non complet. La description du mécanisme de l'hybridation ne peut par conséquent pas être indépendante de la base choisie. Que signifie enfin une "interaction entre états", telle qu'elle apparaît dans les blocs non diagonaux de (2.2)? Ce ne sont en effet que les électrons qui peuvent interagir entre eux. Or le potentiel de l'équation de Schrödinger à un électron qui découle de l'hamiltonien (2.3) ne distingue pas explicitement le caractère des électrons considérés.

Voyons maintenant avec plus de détails comment Waeber et Shively surmontent ces difficultés en reformulant l'hamiltonien à une particule et le problème de valeurs propres en un formalisme à plusieurs composantes, où chaque caractère de la solution est décrit par une composante différente (Waeber et al. 1973b).

2.3 Formalisme à composantes multiples

Dans la théorie à un électron conventionnelle, on suppose qu'un état "mélangé" $|\Psi_n\rangle$ dans une région d'hybridation de l'espace $\underline{k}$ est une certaine combinaison linéaire

$$|\Psi_n\rangle = a_s|\psi_s\rangle + a_d|\psi_d\rangle \qquad (2.5)$$

d'un état $|\psi_s\rangle$ de type s et d'un état $|\psi_d\rangle$ de type d. Cela suggère que non seulement $|\psi_s\rangle$ et $|\psi_d\rangle$, mais aussi leur combinaison linéaire $|\Psi_n\rangle$ sont membres du même espace d'états , c'est-à-dire l'espace des solutions de tous les états électroniques. Waeber stipule au contraire que la nature d'un état à une particule est une quantité formée de r états composants; r est le nombre de sous-couches partiellement ou complètement remplies dans l'atome libre, qui donnent naissance dans le solide à des bandes de largeur non nulle. Une sous-couche d'un atome libre est caractérisée par deux indices: le nombre quantique principal n (la couche) et le nombre quantique orbital ℓ (la sous-couche). Posant $\kappa = (n,\ell)$, on aura par exemple pour le cuivre $\{\kappa\} = \{(4,0)\ (3,2)\}$, d'où r = 2. Selon le postulat ci-dessus, l'espace des états à plusieurs composantes est donné par la somme directe de r copies d'un espace de dimension infinie $\mathcal{F}$ d'états à une composante, tel que

$$\mathcal{H} = \bigoplus^{r} \mathcal{F} \equiv \bigoplus_{\kappa=1}^{r} \mathcal{F}_\kappa \ . \qquad (2.6)$$

Les états correspondants dans $\mathcal{H}$ auront la forme

$$|\Psi\rangle = \sum_{\kappa=1}^{r} i_\kappa |\psi_\kappa\rangle = \begin{pmatrix} |\psi_1\rangle \\ |\psi_2\rangle \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ |\psi_r\rangle \end{pmatrix} \qquad (2.7)$$

où $|\psi_\kappa> \epsilon \mathcal{F}_\kappa$ et i_κ est l'inclusion canonique

$$i_\kappa : \quad \mathcal{F}_\kappa \rightarrow \mathcal{H} \tag{2.8}$$

définie par

$$i_\kappa = \begin{pmatrix} \underline{0} \\ \underline{0} \\ \cdot \\ \cdot \\ \underline{\varepsilon} \\ \cdot \\ \cdot \\ \underline{0} \end{pmatrix} \Big\} \kappa \text{ - ième place} \tag{2.9}$$

$\underline{\varepsilon}$ étant l'application identique dans $\mathcal{F}_\kappa$. Toute transformation linéaire dans un espace de structure donnée par (2.6), et en particulier l'hamiltonien à un électron du cristal, peut être écrite sous la forme

$$H = \sum_{\kappa,\kappa'} i_\kappa H_{\kappa\kappa'} i^\dagger_{\kappa'} = \begin{pmatrix} H_{11} & H_{12} & \cdots & H_{1r} \\ \cdot & & & \\ \cdot & & & \\ \cdot & & & \\ \cdot & & & \\ H_{r1} & \cdot & \cdots & H_{rr} \end{pmatrix} \tag{2.10}$$

où $H_{\kappa\kappa'}$, est l'application

$$H_{\kappa\kappa'} : \quad \mathcal{F}_{\kappa'} \rightarrow \mathcal{F}_\kappa \tag{2.11}$$

et

$$i^\dagger_\kappa : \quad \mathcal{H} \rightarrow \mathcal{F}_\kappa \ . \tag{2.12}$$

On voit que la matrice apparaissant dans (2.10) est une matrice formée d'opérateurs $H_{\kappa\kappa'} = H^{\dagger}_{\kappa\kappa'}$, puisque l'on doit avoir $H = H^{\dagger}$. De plus l'existence de composantes $H_{\kappa\kappa'}$, non diagonales et non nulles de l'hamiltonien doit être attribuée à l'existence de l'hybridation entre les états composants $|\psi_{\kappa'}> \in \mathcal{F}_{\kappa'}$ et $|\psi_{\kappa}> \in \mathcal{F}_{\kappa}$, ce qui se traduit par la relation (2.11). Les difficultés énumérées plus haut, consistant à introduire l'effet de l'hybridation en faisant agir un hamiltonien sur un ensemble d'états définis de manière non univoque (procédé de l'hamiltonien modèle), sont donc surmontées ici.

L'équation de Schrödinger à un électron prend toujours la forme habituelle

$$H\,|\Psi> \;=\; \varepsilon\,|\Psi> \quad , \tag{2.13}$$

mais H et $|\Psi>$ sont donnés par (2.10) et (2.7). Nous allons considérer maintenant une transformation inversible mais non unitaire

$$W : \quad \mathcal{H} \rightarrow \mathcal{H} \tag{2.14}$$

telle que

$$|\Psi> \;=\; W\,|\Phi> \tag{2.15}$$

où W est donnée par

$$W \;=\; \bigoplus_{\kappa=1}^{r} W_{\kappa} \;=\; \begin{pmatrix} W_1 & & & & \\ & W_2 & & & \\ & & \cdot & & \\ & & & \cdot & \\ & & & & W_r \end{pmatrix} . \tag{2.16}$$

W_κ est une transformation de base donnée, dans $\mathcal{F}_\kappa$

$$W_\kappa : \quad \mathcal{F}_\kappa \rightarrow \mathcal{F}_\kappa .$$

Appelant $|\Psi\rangle$ dans (2.15) le vrai état à un électron, et $|\phi\rangle$ le pseudoétat, on obtient, après substitution de (2.15) dans (2.13) et multiplication à gauche par $W^{-1} = \bigoplus_\kappa W_\kappa^{-1}$, l'équation de Schrödinger transformée

$$H'|\phi\rangle = W^{-1}HW|\phi\rangle = \varepsilon|\phi\rangle \quad . \tag{2.17}$$

W n'étant pas unitaire, l'opérateur H' n'est pas hermitien, mais il possède le même spectre réel que H. Plus explicitement, (2.17) s'écrit

$$\begin{pmatrix} W_1^{-1}H_{11}W_1 & \cdots & W_1^{-1}H_{1r}W_r \\ \vdots & & \vdots \\ W_r^{-1}H_{r1}W_1 & \cdots & W_r^{-1}H_{rr}W_r \end{pmatrix} \begin{pmatrix} |\phi_1\rangle \\ \vdots \\ |\phi_r\rangle \end{pmatrix} = \varepsilon \begin{pmatrix} |\phi_1\rangle \\ \vdots \\ |\phi_r\rangle \end{pmatrix} . \tag{2.18}$$

Nous n'allons pas détailler ici la transformation W qui représente la partie centrale du problème, et renvoyons les lecteurs intéressés aux articles originaux. Il nous suffit de savoir qu'il est possible de trouver, pour chaque espace composant $\mathcal{F}_\kappa$, un isomorphisme W_κ tel qu'une base adaptée pour les états $|\psi_\kappa\rangle$ se transforme par W_κ en une base d'ondes planes (PW)

$$\{|PW, \underline{k}-\underline{g}\rangle\} \qquad \underline{g} \in \text{réseau réciproque}$$

Par "base adaptée ", nous entendons que seuls les premiers coefficients du développement de la fonction d'onde sont significatifs, la convergence étant rapide. Il en résulte que le pseudoétat $|\phi_\kappa\rangle$ s'écrit

$$|\phi_\kappa\rangle = \sum_{\underline{g}} \alpha^{\kappa}_{\underline{k}-\underline{g}} |PW, \underline{k}-\underline{g}\rangle \; ; \qquad \kappa = 1,\ldots,r \; . \tag{2.19}$$

Comme l'ensemble des ondes planes est une base de l'espace des solutions de l'hamiltonien à un électron, les difficultés signalées dans la théorie de l'hamiltonien modèle ne sont pas présentes ici.

Le nouvel ensemble de vecteurs de base nécessaire pour la représentation des états d'une bande d étroite ne consiste pas en ondes planes orthogonalisées aux états de coeur, comme dans le cas des OPW (Waeber et Stoll, 1972) mais en une combinaison linéaire générale d'ondes planes ayant toutes des vecteurs d'onde équivalents (ceci afin de préserver la symétrie de Bloch), et orthogonalisées au coeur. Ces nouveaux états deviennent des OPW dans la limite des métaux simples, mais en général ils peuvent être choisis pour représenter les états d'une bande étroite des métaux de transition. Seul un petit nombre de ces nouveaux vecteurs de base est nécessaire pour cette représentation, exactement comme un petit nombre d'OPW permet la représentation d'un état électronique dans la bande de conduction d'un métal simple. La transformation de similitude, reliant ce nouvel ensemble de vecteurs de base aux ondes planes, donne naissance à un pseudopotentiel généralisé pour les métaux de transition

$$H' = W^{-1} H W = T + V_p \; . \tag{2.20}$$

Remarquons enfin que même dans le cas où r = 2, l'hamiltonien apparaissant dans (2.13) ou (2.17) doit être distingué de l'hamiltonien modèle (2.2), puisque son domaine est une somme directe d'espaces, chacun étant de dimension infinie.

Dans la suite de ce travail, nous n'utiliserons pas la transformation W et le pseudopotentiel à plusieurs composantes, la

réalisation pratique de cette théorie n'étant pas suffisamment avancée. Nous allons nous restreindre au cas r = 2, où κ prend les valeurs s et d. $|\psi_s\rangle$ est alors un état NFE dans l'espace des fonctions d'onde $\mathcal{H}_s$, et $|\psi_d\rangle$ décrit l'état d'une bande étroite de type d dans l'espace $\mathcal{H}_d$. L'équation aux valeurs propres à plusieurs composantes (2.13) est alors définie dans $\mathcal{H} = \mathcal{H}_s \oplus \mathcal{H}_d$, et peut être écrite sous la forme

$$\begin{pmatrix} H_{ss} & H_{sd} \\ H_{ds} & H_{dd} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} |\psi_s\rangle \\ |\psi_d\rangle \end{pmatrix} = \varepsilon \begin{pmatrix} |\psi_s\rangle \\ |\psi_d\rangle \end{pmatrix} . \qquad (2.21)$$

Au chapitre III, nous introduirons un modèle en identifiant les opérateurs H_{ss}, H_{sd}, H_{ds} et H_{dd} avec les blocs de l'expression (2.2) de l'hamiltonien modèle. C'est cette identification qui va spécifier les quatre opérateurs dans (2.21). De cette manière ils cesseront de représenter des objets purement formels décrivant de façon générale l'"interaction"

$$H_{ij} : \mathcal{H}_j \rightarrow \mathcal{H}_i \quad ; \quad i,j = s,d \qquad (2.22)$$

entre deux espaces disjoints $\mathcal{H}_s$ et $\mathcal{H}_d$. Il est évident que le spectre, obtenu de cette manière au moyen de (2.21), ne diffère en rien de celui que fournit l'hamiltonien modèle (2.2). Cependant les opérateurs n'ont pas la même signification du point de vue conceptuel, et de plus, parce que le bloc H_{sd} de Pettifor présente un certain degré d'arbitraire, les fonctions d'onde obtenues à partir de (2.21) ne sont pas uniques. Notons que le jour où un pseudopotentiel généralisé pour les métaux de transition sera disponible, tous les développements que nous allons présenter resteront valables, sans modifications.

2.4 Réduction de l'équation séculaire dans $\mathcal{H}_d$ ou $\mathcal{H}_s$

L'équation (2.21) est en fait une expression concise qui englobe les deux équations couplées suivantes

$$H_{ss}|\psi_s\rangle + H_{sd}|\psi_d\rangle = \varepsilon|\psi_s\rangle \quad , \tag{2.23a}$$

$$H_{ds}|\psi_s\rangle + H_{dd}|\psi_d\rangle = \varepsilon|\psi_d\rangle \quad . \tag{2.23b}$$

En suivant Waeber et al. (1973c), nous tirons $|\psi_s\rangle$ en fonction de $|\psi_d\rangle$

$$|\psi_s\rangle = -(H_{ss} - \varepsilon)^{-1} H_{sd}|\psi_d\rangle \quad . \tag{2.24}$$

Substituant cette expression dans (2.23b) nous obtenons

$$\{ H_{dd} - H_{ds}(H_{ss} - \varepsilon)^{-1} H_{sd} \}|\psi_d\rangle = \varepsilon|\psi_d\rangle \quad . \tag{2.25}$$

Cette équation est définie dans $\mathcal{H}_d$ seulement. Supposons que l'on ait résolu le problème de valeurs propres dans $\mathcal{H}_s$

$$H_{ss}|\psi'_s\rangle = \varepsilon'|\psi'_s\rangle \quad . \tag{2.26}$$

Nous pouvons maintenant écrire la résolvante $(H_{ss} - \varepsilon)^{-1}$ en termes des solutions de (2.26) ε'_n, $|\psi'_s\rangle_n$ en posant

$$(H_{ss} - \varepsilon)^{-1} = \sum_n \frac{|\psi'_s\rangle_n \langle\psi'_s|_n}{\varepsilon'_n - \varepsilon} \quad . \tag{2.27}$$

En substituant (2.27) dans (2.25), on obtient

$$\{ H_{dd} - \sum_n \frac{H_{ds}|\psi'_{sn}\rangle\langle\psi'_s|_n H_{sd}}{\varepsilon'_n - \varepsilon} \} |\psi_d\rangle = \varepsilon|\psi_d\rangle \quad . \tag{2.28}$$

On voit que c'est le second terme, dépendant de l'énergie, qui est responsable de l'hybridation entre les bandes de type s-p et les bandes étroites. Celles-ci seraient, autrement, des solutions de

$$H_{dd}|\psi''_d\rangle = \varepsilon''|\psi''_d\rangle \quad . \tag{2.29}$$

En d'autres termes, c'est l'existence d'opérateurs H_{sd} et H_{ds} non diagonaux dans (2.21) qui donne naissance au couplage appelé hybridation. L'opérateur dans (2.24) applique $\mathcal{H}_d$ dans $\mathcal{H}_s$. Remarquons que (2.25) (ou (2.28)) est une équation exacte ayant les mêmes solutions que (2.23). Cela découle du fait que (2.25) est obtenu à partir de (2.21) au moyen d'une transformation linéaire. Supposons qu'un couple $(\varepsilon, |\psi_d\rangle)$ ait pu être déterminé à partir de (2.25). En remplaçant ces valeurs dans (2.24), on obtient $|\psi_s\rangle$, de manière univoque. L'ensemble $\{\varepsilon, |\psi_d\rangle, |\psi_s\rangle\}$ satisfait alors identiquement le système (2.23).

D'une façon tout à fait symétrique, nous pouvons réduire le problème dans $\mathcal{H}_s$ au lieu de $\mathcal{H}_d$. Les relations correspondant à (2.25) et (2.28) s'écrivent alors

$$\{ H_{ss} - H_{sd}(H_{dd} - \varepsilon)^{-1} H_{ds} \} |\psi_s\rangle = \varepsilon|\psi_s\rangle \tag{2.30}$$

$$\{ H_{ss} - \sum_m \frac{H_{sd}|\psi''_d{}_m\rangle\langle\psi''_d{}_m| H_{ds}}{\varepsilon''_m - \varepsilon} \}|\psi_s\rangle = \varepsilon|\psi_s\rangle \quad . \tag{2.31}$$

La réduction de l'équation séculaire dans $\mathcal{H}_s$ ou $\mathcal{H}_d$ est donc possible, mais le prix que nous devons payer pour cette transformation est l'introduction d'une dépendance énergétique des éléments de matrice. Si le but que nous nous proposons est la connaissance du spectre d'énergie pour un vecteur $\underline{k}$ donné, il

apparaît que cette dépendance indésirable de l'énergie représente un désavantage sérieux. Par contre, si nous nous intéressons au problème inverse, soit la détermination des vecteurs $\underline{k}$ satisfaisant l'équation séculaire (2.25) ou (2.30) pour une valeur fixée de l'énergie (par exemple le niveau de Fermi E_F), cette dépendance en énergie devient indifférente: en effet, ε est alors posé égal à une constante donnée. La détermination d'une surface de Fermi à partir d'un hamiltonien se fait de la manière décrite ci-dessus.

Si le problème de valeurs propres (2.28) dans $\mathcal{H}_s$ ou (2.29) dans $\mathcal{H}_d$ peut être résolu de façon efficace et rapide, il est alors intéressant d'évaluer l'une ou l'autre des équations séculaires réduites (2.28) ou (2.31) en lieu et place de (2.21). Du point de vue pratique en effet, la résolution d'une équation séculaire pour ε donné se ramène d'une façon ou d'une autre à l'évaluation de déterminants. Les méthodes numériques, souvent les seules applicable, sont généralement basées sur l'algorithme dit "de Gauss" (Voir Wilkinson (1965)). Habituellement, on mesure la longueur d'un algorithme par le nombre N de multiplications qu'il nécessite; en effet, dans de nombreux cas, N permet d'estimer de façon réaliste la durée effective de calcul de l'algorithme. Pour une matrice d'ordre n, l'évaluation du déterminant par la méthode de Gauss avec choix du pivot exige

$$N \sim \frac{1}{3} n^3 \quad . \tag{2.32}$$

Si la réduction de l'équation séculaire abaisse la dimension n des matrices de façon appréciable, et si le problème de valeurs propres associé est résolu, il peut être avantageux d'effectuer la résolution dans $\mathcal{H}_s$ ou $\mathcal{H}_d$; le temps supplémentaire nécessité par l'évaluation des seconds termes de (2.28) ou (2.31) est en effet négligeable par rapport au gain possible découlant de

la réduction de l'ordre des matrices. Nous verrons au paragraphe 6.3 une application de ce procédé à la recherche d'orbites extrémales du molybdène.

Nous allons examiner maintenant comment il est possible d'éliminer de manière simple la dépendance énergétique dans (2.28) ou (2.31) afin de calculer une approximation du spectre.

2.5 Structure de bande représentée en série de perturbation de l'hybridation dans $\mathcal{H}_d$, $\mathcal{H}_s$ et $\mathcal{H}$

La méthode des perturbations n'est valable que si la série des approximations successives converge. Une condition nécessaire est que chaque correction doit être petite par rapport à la précédente. Mathématiquement, cette condition comporte l'exigence que les éléments de matrice non diagonaux de l'opérateur de perturbation doivent être petits en comparaison de la valeur absolue des différences des niveaux non perturbés correspondants.

Si nous considérons une structure de bande, comme celle de la figure 1a par exemple, il apparaît que l'hybridation, considérée comme perturbation, ne satisfait pas partout la condition énoncée ci-dessus. Un développement en série de perturbation n'est certainement pas applicable pour un niveau s ou d de même symétrie, au voisinage du point de croisement des branches pures. Par contre, pour d'autres branches ou dans des régions limitées de l'espace réciproque, l'hybridation peut réellement être considérée comme une perturbation.

Si une grandeur physique est "locale", en ce sens qu'elle ne dépend que d'états appartenant à une région limitée de l'espace réciproque, un développement en série de perturbation de

l'hybridation peut être très instructif. Nous verrons un tel exemple au paragraphe 6.5, dans l'étude d'une orbite extrémale de la surface de Fermi du molybdène. Pour établir un développement en perturbation de l'hybridation dans $\mathcal{H}_d$, partons de (2.28) et posons

$$\tilde{H} = H_{dd} + \tilde{V} = H_{dd} - \sum_n \frac{H_{ds}|\psi'_s{}_n\rangle\langle\psi'_s{}_n|H_{sd}}{\varepsilon'_n - \varepsilon} \quad . \tag{2.33}$$

Si nous n'avions pas une dépendance énergétique des dénominateurs de $\tilde{V}$, nous pourrions considérer ce dernier, là où l'hybridation est faible, comme un opérateur de perturbation ordinaire de H_{dd}, dont le spectre non perturbé ε'' est donné par (2.29). Comme nous ne nous intéressons qu'à une approximation du spectre réel, une correction de l'énergie au premier ordre $\tilde{V}$ est généralement suffisante, et nous pouvons écrire

$$\varepsilon \simeq \varepsilon'' + \Delta\varepsilon = \varepsilon'' + \langle\psi''_d|\tilde{V}|\psi''_d\rangle \quad . \tag{2.34}$$

Pour appliquer cette idée, nous allons éliminer la dépendance en énergie de $\tilde{V}$ par une approximation. La première approximation possible ε^o de l'énergie consiste à identifier ε à ε'', qui est le spectre non perturbé, d'où

$$\tilde{V}^{(1)} = - \sum_n \frac{H_{ds}|\psi'_s{}_n\rangle\langle\psi'_s{}_n|H_{sd}}{\varepsilon'_n - \varepsilon''} \quad . \tag{2.35}$$

On a alors, par (2.34)

$$\Delta\varepsilon^{(1)} = - \sum_n \frac{\langle\psi''_d|H_{ds}|\psi''_s{}_n\rangle\langle\psi''_s{}_n|H_{sd}|\psi''_d\rangle}{\varepsilon'_n - \varepsilon''} \tag{2.36}$$

et

$$\varepsilon^{(1)} = \varepsilon'' + \Delta\varepsilon^{(1)} . \qquad (2.37)$$

Ceci suggère la relation de récurrence suivante

$$\varepsilon^{(i+1)} = \varepsilon'' - \sum_n \frac{\langle\psi''_d|H_{ds}|\psi'_s{}_n\rangle\langle\psi'_s{}_n|H_{sd}|\psi''_d\rangle}{\varepsilon'_n - \varepsilon^{(i)}} . \qquad (2.38)$$

Par l'application répétée de (2.38) dans (2.33), $\tilde{V}$ prend la forme d'un développement en fractions continues

$$\tilde{V} = - \sum_n \cfrac{H_{ds}|\psi'_s{}_n\rangle\langle\psi'_s{}_n|H_{sd}}{\varepsilon'_n - \varepsilon'' + \sum_m \cfrac{\langle\psi''_d|H_{ds}|\psi'_s{}_m\rangle\langle\psi'_s{}_m|H_{sd}|\psi''_d\rangle}{\varepsilon'_m - \ldots}} . \qquad (2.39)$$

On peut interrompre ce développement à un ordre quelconque, et écrire le dénominateur sous la forme d'une série

$$\tilde{V} = - \sum_n \frac{H_{ds}|\psi'_s{}_n\rangle\langle\psi'_s{}_n|H_{sd}}{\varepsilon'_n - \varepsilon''} \left\{ 1 - \right.$$

$$\left. - \sum_m \frac{\langle\psi''_d|H_{ds}|\psi'_s{}_m\rangle\langle\psi'_s{}_m|H_{sd}|\psi''_d\rangle}{(\varepsilon'_n - \varepsilon'')(\varepsilon'_m - \varepsilon'')} + \ldots \right\} . \qquad (2.40)$$

Nous voyons immédiatement que la série ci-dessus peut diverger si les dénominateurs deviennent petits, alors que les numérateurs restent finis. Cette situation se présente lors du croisement d'une bande parabolique avec une bande d de même symétrie, car alors

$$\varepsilon' = \varepsilon'' \quad \text{avec} \quad \langle \psi''_d | H_{ds} | \psi'_s \rangle \neq 0 \ . \tag{2.41}$$

Si l'approximation du premier ordre n'est pas suffisante, on peut pousser le développement en perturbation de l'énergie jusqu'au second ordre, pour autant que ε'' ne soit pas dégénéré

$$\varepsilon \simeq \varepsilon'' + \langle \psi''_d | \tilde{V} | \psi''_d \rangle + \sum_n{}' \frac{|\langle \psi''_d | \tilde{V} | \psi''_{d\,n} \rangle|^2}{\varepsilon'' - \varepsilon''_n} \ . \tag{2.42}$$

Nous avons vu que la réduction de l'équation séculaire dans $\mathcal{H}_s$ et dans $\mathcal{H}_d$ sont des problèmes symétriques. Il est évident que les relations (2.33) à (2.42) peuvent être transposées sans autre, en intervertissant les symboles ' et " ainsi que les indices s et d, pour décrire le développement en perturbation de l'hybridation dans $\mathcal{H}_s$ au lieu de $\mathcal{H}_d$.

Il est aussi possible, partant des mêmes hypothèses d'effectuer un tel développement dans l'espace $\mathcal{H} = \mathcal{H}_s \oplus \mathcal{H}_d$. Dans ce cas, les inconvénients dus à la dépendance énergétique de l'hamiltonien n'existent plus, et un simple développement en perturbation, généralisé à la théorie à plusieurs composantes, est valable.

Ecrivons l'hamiltonien de l'équation (2.21) sous la forme

$$H^{(\lambda)} = H_o + \lambda V = \begin{pmatrix} H_{ss} & 0 \\ 0 & H_{dd} \end{pmatrix} + \lambda \begin{pmatrix} 0 & H_{sd} \\ H_{ds} & 0 \end{pmatrix} , \tag{2.43}$$

pour tout λ. Soient

$$|\psi^{o}_{\kappa,n}\rangle = \begin{pmatrix} \delta_{\kappa s} |\psi^{o}_{s,n}\rangle \\ \delta_{\kappa d} |\psi^{o}_{d,n}\rangle \end{pmatrix} \ ; \quad \varepsilon^{(o)}_{\kappa,n} \tag{2.44}$$

les solutions du problème non perturbé

$$H_o \,|\psi^o_{\kappa,n}\rangle = \varepsilon^{(o)}_{\kappa,n}\,|\psi^o_{\kappa,n}\rangle \qquad (2.45)$$

où κ = s, d et n est un indice de bande. On supposera tout d'abord qu'il n'y a pas de dégénerescence dans le problème non perturbé. Selon la procédure usuelle, le problème de détermination du spectre de (2.43) revient à résoudre l'équation

$$H\,|\psi_\kappa\rangle = \varepsilon_\kappa\,|\psi_\kappa\rangle \ . \qquad (2.46)$$

Passant à une représentation où la base est l'ensemble des fonctions propres non perturbées, nous pouvons écrire pour les corrections du niveau $\varepsilon^{(o)}_{\kappa,n}$

$$\varepsilon_{\kappa,n} = \varepsilon^{(o)}_{\kappa,n} + \varepsilon^{(1)}_{\kappa,n} + \varepsilon^{(2)}_{\kappa,n} + \ldots \ . \qquad (2.47)$$

La correction de l'énergie en première approximation est

$$\varepsilon^{(1)}_{\kappa,n} = \langle\psi^o_{\kappa,n}|V|\psi^o_{\kappa,n}\rangle = \delta_{\kappa s}\delta_{\kappa d}\langle\psi^o_{s,n}|H_{sd}|\psi^o_{d,n}\rangle$$

$$+ \delta_{\kappa d}\delta_{\kappa s}\langle\psi^o_{s,n}|H_{ds}|\psi^o_{d,n}\rangle = 0 \ . \qquad (2.48)$$

V ne consistant qu'en opérateurs non diagonaux, la correction au premier ordre, due à l'hybridation, est nulle. Passons à la correction au second ordre

$$\varepsilon^{(2)}_{\kappa,n} = \sum_{\substack{(\mu,m)\\ \neq(\kappa,n)}} \frac{\langle\psi^o_{\kappa,n}|V|\psi^o_{\mu,m}\rangle\langle\psi^o_{\mu,m}|V|\psi^o_{\kappa,n}\rangle}{\varepsilon^{(o)}_{\kappa,n} - \varepsilon^{(o)}_{\mu,m}} \ . \qquad (2.49)$$

Comme

$$\langle\psi^o_{\kappa,n}|V|\psi^o_{\mu,m}\rangle = \delta_{\kappa s}\delta_{\mu d}\langle\psi^o_{s,n}|H_{sd}|\psi^o_{d,m}\rangle + \delta_{\kappa d}\delta_{\mu s}\langle\psi^o_{d,n}|H_{ds}|\psi^o_{s,m}\rangle \quad , \tag{2.50}$$

on obtient finalement

$$\varepsilon^{(2)}_{\kappa,n} = \sum_{\substack{\mu\neq\kappa \\ m}} \frac{1}{\varepsilon^{(o)}_{\kappa,n} - \varepsilon^{(o)}_{\mu,m}} \{\delta_{\kappa d}\delta_{\mu s}\langle\psi^o_{d,n}|H_{ds}|\psi^o_{s,m}\rangle \times \langle\psi^o_{s,m}|H_{sd}|\psi^o_{d,n}\rangle + \delta_{\kappa s}\delta_{\mu d}\langle\psi^o_{s,n}|H_{sd}|\psi^o_{d,m}\rangle\langle\psi^o_{d,m}|H_{ds}|\psi^o_{s,n}\rangle\} . \tag{2.51}$$

Il découle de (2.49) ou (2.51) que si l'un des niveaux $\varepsilon^{(o)}_{\mu,m}$ est voisin de $\varepsilon^{(o)}_{\kappa,n}$, avec le numérateur correspondant non nul, cette formule cesse d'être valable. Il faut alors avoir recours à la théorie de perturbation dégénérée. Supposons donc que les niveaux $\varepsilon^{(o)}_{s,i}$ et $\varepsilon^{(o)}_{d,j}$ s'hybrident (dégénérescence ou quasidégénérescence). Les états correspondants

$$\begin{pmatrix} \psi^o_{s,i} \\ 0 \end{pmatrix} \quad \text{et} \quad \begin{pmatrix} 0 \\ \psi^o_{d,j} \end{pmatrix}$$

sous-tendent un sous-espace $\mathcal{G} \in \mathcal{H}$. La méthode habituelle consiste à choisir dans $\mathcal{G}$ deux nouveaux états orthogonaux de la forme

$$|\Phi_{\pm}\rangle = \alpha_{\pm}\begin{pmatrix} \psi^o_{s,i} \\ 0 \end{pmatrix} + \beta_{\pm}\begin{pmatrix} 0 \\ \psi^o_{d,j} \end{pmatrix} \quad , \tag{2.52}$$

tels que les éléments de matrice $\langle\Phi_+|V|\Phi_-\rangle$ s'annulent identiquement. En d'autres termes, on "adapte" la base à la perturbation V dans le sous-espace $\mathcal{G}$. La restriction de l'équation séculaire à $\mathcal{G}$ nous permet de calculer les deux nouveaux niveaux non perturbés $\varepsilon_\pm$ ainsi que les fonctions d'ondes correspondantes $|\Phi_\pm\rangle$. Ces fonctions d'onde sont maintenant considérées comme de nouveaux états mélangés, d'ordre zéro; ils peuvent être utilisés, conjointement avec les états correspondant aux autres niveaux non perturbés, pour déterminer l'approximation d'ordre supérieur de la correction de l'énergie. Notons qu'il est rare, en pratique, que deux états seulement se mélangent, et nous aurons en général à résoudre une équation séculaire d'ordre supérieur à 2.

2.6 Dérivées de la structure de bande par rapport à un paramètre

Pour conclure la partie formelle de ce travail, nous allons encore écrire les expressions de dérivées du spectre dont nous ferons usage dans le chapitre suivant. A cet effet, nous utiliserons un théorème bien connu, appelé parfois théorème de Hellman - Feynman (voir par exemple Born et Huang 1968, p.190), qui relie les dérivées des niveaux d'énergie aux dérivées de l'hamiltonien. Etant donné un hamiltonien H dépendant d'un paramètre quelconque ξ, le théorème affirme que

$$\frac{d}{d\xi}\,\varepsilon_\ell(\xi) \;=\; \langle\psi_\ell(\xi)|\frac{dH(\xi)}{d\xi}|\psi_\ell(\xi)\rangle \qquad (2.53)$$

où ε_ℓ est une valeur propre de H, et $|\psi_\ell\rangle$ le vecteur propre correspondant, tous deux étant des fonctions de ξ.

Dans le cas des électrons de Bloch et de la théorie à plusieurs composantes, l'indice ℓ sera bien sûr remplacé par le triplet $(\kappa,n,\underline{k})$ où κ, qui définit le caractère des électrons, prend les valeurs s ou d; n est l'indice de bande, et $\underline{k} \in Z_B$ est le vecteur d'onde.

Voyons d'abord la description des changements de la structure de bande résultant de l'introduction d'une déformation homogène du réseau. Nous supposerons qu'il est possible de développer le spectre en une série de Taylor

$$\varepsilon_{\kappa,n}(\underline{k}) = \varepsilon^{(o)}_{\kappa,n}(\underline{k}) + \left(\frac{d\varepsilon_{\kappa,n}(\underline{k})}{d\,\underline{\underline{\varepsilon}}}\bigg|_{\underline{\underline{\varepsilon}}=0}, \underline{\underline{\varepsilon}}\right) + \ldots \qquad (2.54)$$

où $\underline{\underline{\varepsilon}}$ est le tenseur de déformation. Suivant le travail de Waeber et Averbuch (1976), nous appellerons potentiel de déformation d'ordre p dans la représentation $\underline{k}$, le "coefficient" général $d^{\otimes p}\varepsilon_{\kappa,n}(\underline{k})/d\underline{\underline{\varepsilon}}^{\otimes p}\big|_{\underline{\underline{\varepsilon}}=o}$ apparaissant dans (2.54). Pour nos besoins, seule la connaissance du premier ordre est nécessaire. Dans le cas d'une déformation uniaxiale ou d'un cisaillement pur, il est possible de décrire l'état de déformation du réseau en fonction d'un paramètre de distorsion γ unique, de telle sorte que (2.54) prend la forme simplifiée

$$\varepsilon_{\kappa,n}(\underline{k}) = \varepsilon^{(o)}_{\kappa,n}(\underline{k}) + \gamma\,\frac{d\varepsilon_{\kappa,n}(\underline{k})}{d\,\gamma}\bigg|_{\gamma=0} + \ldots \quad . \qquad (2.55)$$

Supposons connue la solution de l'équation de Schrödinger

$$H(\underline{k})\,|\psi_{\kappa,n,\underline{k}}\rangle = \varepsilon_{\kappa,n}(\underline{k})\,|\psi_{\kappa,n,\underline{k}}\rangle \quad . \qquad (2.56)$$

Utilisant (2.53), Waeber et Averbuch (1976) obtiennent

$$\left.\frac{d\varepsilon_{\kappa,n}(\underline{k})}{d\gamma}\right|_{\gamma=0} = \langle\Psi_{\kappa,n,\underline{k}}|\left.\frac{dH}{d\gamma}\right|_{\gamma=0}|\Psi_{\kappa,n,\underline{k}}\rangle \quad . \tag{2.57}$$

Ce même résultat a été obtenu par Peter (1973,1974) en utilisant une méthode de perturbation. Nous ne donnerons pas ici la généralisation de (2.53) pour le calcul des deuxièmes dérivées; ce dernier a été publié par exemple chez Landsberg (1969, p.131). Au chapitre VI, nous aurons aussi besoin des composantes du gradient du spectre. Utilisant à nouveau (2.53) et (2.56), nous obtenons

$$\nabla_\alpha \varepsilon_{\kappa,n}(\underline{k}) = \langle\Psi_{\kappa,n,\underline{k}}|\frac{\partial H}{\partial k_\alpha}|\Psi_{\kappa,n,\underline{k}}\rangle \quad ; \quad \alpha = 1,2,3 \quad . \tag{2.58}$$

Remarquons encore que la méthode de dérivation par rapport à un paramètre, décrite dans ce paragraphe, est une méthode exacte. Contrairement aux méthodes de dérivation numérique, elle n'exige pas de calcul du spectre pour une valeur du paramètre autre que la valeur d'équilibre. Comme les procédés de calcul de valeurs propres (voir Wilkinsin, 1965) fournissent généralement les vecteurs propres correspondants sans grand supplément de travail, la méthode est de surcroît rapide. Les dérivées des éléments de matrice de H qui apparaissent dans (2.57) ou (2.58) peuvent en principe être obtenues par simple différentiation, à condition que H soit donné analytiquement comme fonction du paramètre. On peut, en toute généralité, supposer la dépendance suivante de la matrice représentative de l'hamiltonien H en fonction du paramètre de distorsion γ

$$H = H_{\underline{k}(\gamma)}(\gamma) \quad . \tag{2.59}$$

On aura par conséquent

$$\left.\frac{dH}{d\gamma}\right|_{\gamma=0} = \left(\frac{dH}{d\underline{k}} , \underline{g}^{(1)}(\underline{k}) \right) + \left.\frac{\partial H}{\partial \gamma}\right|_{\gamma=0} \qquad (2.60)$$

avec

$$\underline{g}^{(1)}(\underline{k}) = \left.\frac{d\underline{k}}{d\gamma}\right|_{\gamma=0} . \qquad (2.61)$$

CHAPITRE III. MODELE

3.1 Introduction du modèle de Pettifor

Comme nous l'avons signalé au paragraphe 2.3, nous allons obtenir notre modèle en identifiant les quatre opérateurs H_{ss}, H_{sd}, H_{ds} et H_{dd} de l'hamiltonien figurant dans l'équation (2.21) avec les blocs d'un hamiltonien modèle. Notre choix s'est porté sur l'hamiltonien modèle de Pettifor (1969), car son schéma nous semble être particulièrement bien adapté aux calculs de bande avec distorsion du réseau. Ce modèle ne dépend en effet que d'un nombre minimum de paramètres, ce qui représente, comme nous allons le voir, un avantage décisif pour nos calculs. Avant d'en venir à une brève description du schéma de Pettifor, examinons plus en détail quelques caractéristiques des différents types d'hamiltoniens modèles.

A première vue, un hamiltonien du type décrit par Mueller (1967) ou Hodges et al. (1966) semble très séduisant. Une variante récente due à Smith et Mattheiss (1974) a été appliquée avec succès au calcul de la structure de bande du Ni, Cu, Rh, Pd, Ag, Ir, Pt et Au. Pour une structure cfc, la dimension de la matrice est 9, et les éléments des différents blocs ont une forme mathématique simple. Cet hamiltonien est paramétrisé au moyen de 16 constantes physiques représentant les intégrales de recouvrement du bloc H_{dd} et les coefficients de pseudopotentiel et d'hybridation des blocs H_{ss} et H_{sd}. Dans le même ordre d'idées, Iverson et Hodges (1973) reproduisent avec une haute précision la structure de bande du Mo, en utilisant des combinaisons linéaires d'orbitales atomiques (méthode LCAO) pour représenter non seulement les états de type d, mais aussi les états de type OPW. Le modèle utilisé est le schéma d'interpolation de Slater et Koster (1954), dont l'usage est limité,

pour l'hamiltonien modèle habituel, à l'élaboration du bloc H_{dd}. Iverson et Hodges ont dû introduire 37 paramètres distincts, qui représentent des combinaisons linéaires d'intégrales de recouvrement, mais la forme des éléments de matrice reste simple, consistant essentiellement en sommes et en produits de fonctions circulaires. Comme nous l'avons déjà signalé, de tels hamiltoniens modèles sont avant tout des schémas d'interpolation, qui rendent de grands services chaque fois qu'un spectre doit être déterminé pour un très grand nombre de points de l'espace réciproque. Une telle situation se présente généralement lors de l'évaluation d'intégrales portant sur la zone de Brillouin. Pour nos besoins par contre, les hamiltoniens modèles de ce genre ne sont pas judicieux: ils comportent trop de paramètres dont nous ne connaissons pas, ou mal, le comportement en fonction d'une distorsion du réseau. Il semble peu probable, par exemple, que des intégrales de recouvrement à deux centres, de type s et d, présentent la même dépendance en fonction de la distance interatomique. Il n'est pas exclu cependant, qu'au moyen de calculs exacts ou de l'expérience, il soit possible un jour d'exprimer de manière simple le comportement des divers paramètres en fonction de la distorsion.

Pour l'instant cependant, il faut chercher à restreindre autant que possible le nombre de paramètres. Dans cet ordre d'idées, l'usage d'hamiltoniens modèles qui découlent d'une transformation de l'équation KKR nous paraît particulièrement avantageux. En effet, une caractéristique commune aux hamiltoniens modèles de ce type réside dans le fait que les intégrales de recouvrement ainsi que les éléments de matrice de l'hybridation peuvent tous être exprimés analytiquement en termes de deux paramètres fondamentaux seulement, E_d et $W = 2\Gamma$. Ces paramètres représentent respectivement la position et la largeur de la résonance associée au déphasage

pour $\ell = 2$, qui est donné par (2.1). E_d est mesuré par rapport au bas de la bande parabolique. La plupart de ces hamiltoniens modèles contiennent encore un paramètre de coupure ajustable (splitting parameter), noté généralement par β. Son effet est de modifier la proportion "d'interaction" entre états d, provenant d'une part directement des intégrales de recouvrement à deux centres apparaissant dans le bloc H_{dd}, d'autre part indirectement via les éléments de matrice d'hybridation. Si la valeur de ce paramètre de coupure est trop grande, on doit prendre en considération un grand nombre d'ondes planes dans l'équation séculaire. Si cette valeur est au contraire trop petite, il faut tenir compte dans le bloc H_{dd} d'interactions s'étendant au delà des premiers voisins. Il existe cependant en principe un domaine de valeurs de β, pour lequel les niveaux d'énergie ne dépendent pas de manière critique du choix de celui-ci. Nous verrons plus loin une condition valable pour le modèle de Pettifor. Hubbard (1969) a réussi à reformuler son hamiltonien modèle, de manière à éliminer la dépendance de β, mais cette amélioration ne nous semble pas être d'importance primordiale. Par contre, la table VII de la revue de Dalton (1971), qui compare de nombreuses caractéristiques des hamiltoniens modèles, nous suggère deux critères importants: d'une part la dimension du bloc H_{ss}, qui est finalement directement liée à la convergence du modèle, et d'autre part le temps nécessaire à l'évaluation de la matrice, pour un point $\underline{k}$ donné. Il s'avère que le modèle de Pettifor présente un bloc NFE particulièrement petit, et que l'évaluation de l'hamiltonien demande 5 fois moins de temps que pour les modèles concurrents. Ceci a une importance pratique considérable, car le temps d'ordinateur que nous avons à disposition n'est pas illimité. Il reste enfin à l'actif du modèle de Pettifor un avantage intéressant: Pettifor (1970) a montré que le même

couple de paramètres résonnants (E_d = 0,540 Ryd, W = 0,088 Ryd) est en mesure de reproduire la structure de bande du fer cfc et cc. Nous reviendrons plus loin à cette propriété, mais il nous faut déjà noter ici son importance. Nous pouvons en effet supposer raisonnablement que E_d et W sont de bons paramètres physiques, en ce sens que, pris ensemble, ils sont aptes à décrire les changements d'énergie autour de la position d'équilibre, sous l'effet d'une distorsion du réseau.

Nous allons maintenant brièvement décrire le modèle de Pettifor (1969). A la base se trouve l'hypothèse d'un potentiel cristallin, superposition de potentiels muffin-tin de la forme

$$V_{MT}(r) = \begin{cases} V(r) , & r < r_i \\ V_o , & r \geq r_i \end{cases} \qquad (3.1)$$

où V(r) est un potentiel de symétrie sphérique, r_i est le rayon du muffin (habituellement égal à la moitié de la distance interatomique des premiers voisins), et V_o est un potentiel constant dans la région interstitielle.

L'équation séculaire de Korringa-Kohn-Rostoker (1954) peut s'écrire

$$\det \left| \delta_{LL'} + \frac{\operatorname{tg} \eta_\ell(\varepsilon)}{\kappa} A_{LL'}(\underline{k},\varepsilon) \right| = 0 \ . \qquad (3.2)$$

L représente le couple de nombres quantiques (ℓ,m), $\varepsilon = \kappa^2$ est l'énergie, $\eta_\ell(\varepsilon)$ est le déphasage associé à la ℓ-ième onde partielle pour le potentiel V(r). $A_{LL'}(\underline{k},\varepsilon)$ sont les constantes de structure, qui ne dépendent pas du potentiel V(r), mais seulement de la structure du cristal. Pour chaque couple de moments cinétiques $\ell\ell'$, les constantes de structure dépendent encore de deux rayons $r_\ell, r_{\ell'}$, qui sont compris

dans l'intervalle (o,r_i). Cette légère généralisation de la théorie KKR primitive, où $r = r_i$ pour tout ℓ, est utile pour nos besoins.

Pour transformer (3.2) et faire apparaître une matrice de type (2.2), Pettifor commence par écrire $tg\eta_\ell(\varepsilon)$ sous la forme

$$tg\,\eta_\ell(\varepsilon) \simeq tg\,\eta'_\ell(\varepsilon) + \frac{\Gamma(\varepsilon)}{E_d - \varepsilon}\,\delta_{\ell 2} \qquad (3.3)$$

où $tg\eta_\ell'(\varepsilon)$ est une fonction de l'énergie variant lentement, et le second terme décrit le comportement divergent du déphasage pour $\ell = 2$. Ensuite Pettifor dissocie la constante de structure $A_{2m,2m'}(\underline{k},\varepsilon)$ associée à la valeur résonnante $\ell = 2$ du moment cinétique, en une contribution singulière et une contribution régulière:

$$A_{2m,2m'}(\underline{k},\varepsilon) = A'_{2m,2m'}(\underline{k},\varepsilon,\beta) + A''_{2m,2m'}(\underline{k},\varepsilon,\beta) \quad . \qquad (3.4)$$

Il utilise à cet effet la méthode d'Ewald (1921), adaptée au problème particulier par Hubbard (1967), en introduisant un facteur de coupure de type gaussien, dépendant d'un paramètre arbitraire β. A ce stade-là, après des manipulations laborieuses, on obtient une équation séculaire, dont la structure en blocs est apparente. L'hamiltonien correspondant dépend cependant encore de l'énergie. Une transformation et une approximation sont nécessaires pour aboutir à la forme finale, indépendante de l'énergie. L'approximation consiste essentiellement à utiliser la connaissance que l'on possède de la structure de bande réelle. Nous savons, par exemple, que le bloc de type liaisons fortes décrit une bande d étroite, au voisinage de E_d. On éliminera la dépendance en énergie de ces

éléments de matrice en posant, dans chacun d'eux $\varepsilon = E_d$. De même, le bloc NFE décrit une bande large. Les éléments de matrice de ce bloc peuvent se réduire, en partant du potentiel muffin-tin (3.1), à une forme identique à celle qu'on rencontre dans la théorie du pseudopotentiel pour les métaux simples. La dépendance énergétique de ces éléments de matrice (qui sont ainsi intimement liés au potentiel muffin-tin donné par (3.1)) sera éliminée en les évaluant pour $\varepsilon = k^2$. Nous pouvons écrire maintenant la forme finale de l'hamiltonien modèle de Pettifor

$$H_M = \begin{pmatrix} (\underline{k}-\underline{g})^2\delta_{\underline{g}\underline{g}'} + v_{\underline{g}\underline{g}'}(\underline{k}) & t^*_{2m}(\underline{k}-\underline{g},E_d) \\ t_{2m}(\underline{k}-\underline{g},E_d) & E_d\delta_{mm'} + T_{mm'}(\underline{k}) \end{pmatrix} \qquad (3.5)$$

$v_{\underline{g}\underline{g}'}(\underline{k})$ sont de faibles éléments de matrice liés au potentiel introduit dans (3.1). On peut les négliger, ou les prendre comme des constantes ajustables. Nous ne donnerons pas ici leur expression analytique. $t_{2m}(\underline{k}-\underline{g},E_d)$ sont les éléments de matrice du bloc d'hybridation. Ils s'écrivent

$$t_{2m}(\underline{k},E_d) = -\frac{4\pi}{\Omega^{\frac{1}{2}}}\left(\frac{\Gamma}{\kappa_d}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{j_2(kr_2)}{j_2(\kappa_d r_2)}\, Y^*_{2m}(\underline{k})S_2(\underline{k},E_d) \quad . \qquad (3.6)$$

$Y_{2m}(\underline{k})$ représente l'ensemble des harmoniques réels cubiques, et Ω est le volume atomique. $\Gamma = \Gamma(E_d)$, et $S_2(\underline{k},E_d)$ est le facteur de coupure gaussien, qui est donné par

$$S_2(\underline{k},E_d) = \exp\{(E_d - k^2)/2\beta\} \; . \qquad (3.7)$$

Les éléments de matrice $T_{mm'}$ du bloc résonant ont la forme

$$T_{mm'}(\underline{k}) = \frac{\Gamma}{\kappa_d} A''_{2m,2m'}(\underline{k},E_d,r_2,r'_2) \quad . \tag{3.8}$$

A première vue, ces éléments de matrice ne montrent pas de ressemblance marquée avec ceux du schéma de liaisons fortes bien connu de Slater et Koster (1954), qui s'écrivent

$$T_{mm'}(\underline{k}) = d'_o \delta_{mm'} + \sum_{\underline{R} \neq 0} \exp(i\underline{k},\underline{R}) E^{R}_{mm'}(\ell mn) \tag{3.9}$$

où ℓ,m et n sont les cosinus directeurs des vecteurs $\underline{R}$ du réseau direct, et $E^{R}_{mm'}$, sont les intégrales d'énergie de Slater et Koster pour les vecteurs de module R. Ces intégrales peuvent être elles-mêmes écrites en termes des trois paramètres fondamentaux ddσ, ddπ et ddδ, qui représentent respectivement les intégrales de recouvrement à deux centres entre les fonctions d'ondes correspondant à m = 0, ± 1 et ± 2. La direction z est choisie comme étant l'axe reliant les deux atomes considérés.

Pour ramener (3.8) à la forme (3.9) de Slater et Koster, Pettifor (1969) examine les deux limites $r_2, r'_2 \to 0$ et $r_2, r'_2 \to r_i$. On obtient respectivement, en identifiant les termes avec ceux de la table I de Slater et Koster (1954)

$$\left.\begin{aligned} dd\chi(\underline{R}) &= \frac{\Gamma}{(\kappa_d R)^5} f_\chi(\kappa_d R, E_d/\beta) \\ dd\chi(\underline{R}) &= \frac{\Gamma}{(\kappa_d R)^5} f_\chi(\kappa_d R, \kappa_d r_i, E_d/\beta) \end{aligned}\right\} \chi = \sigma,\pi,\delta \quad . \tag{3.10}$$

Pettifor (1972) montre en outre que les approximations faites pour supprimer la dépendance énergétique de l'hamiltonien mo-

dèle correspondent essentiellement à l'erreur commise par Slater et Koster en négligeant les intégrales à trois centres. Nous ne donnerons pas ici explicitement les expressions des fonctions f_χ et renvoyons le lecteur aux relations (32) à (47) de Pettifor (1969). Notons seulement que dans le cas de la limite $r_2, r_2' \to r_i$, $f_\chi(\kappa_d R, \kappa_d r_i, E_d/\beta)$ est une fonction de R et de E_d variant lentement. Les intégrales de recouvrement $dd\chi$ ont par conséquent la propriété d'être relativement insensibles à la position de l'énergie de résonance E_d. Il découle du résultat de Heine (1969) $\Gamma \sim E_d^{\frac{5}{2}} = \kappa_d^5$ que les $dd\chi$ ne dépendent de E_d que par l'intermédiaire des fonctions f_χ qui varient lentement. Même si E_d change sous l'effet d'une distorsion du réseau, nous attendons que les intégrales de recouvrement dépendent principalement de R, puisque $(\kappa_d^5/\Gamma) \approx$ const. Pour ce qui est du choix de l'une ou l'autre des limites $r_2, r_2' \to 0$ ou $r_2, r_2' \to r_i$, le problème essentiel est de savoir quelle limite permet la coupure la plus rapide dans l'espace réciproque, pour une décroissance donnée des intégrales de recouvrement dans l'espace direct. Pettifor (1969) montre que la limite $r_2, r_2' \to r_i$ est préférable, quand bien même l'évaluation des éléments de matrice est plus compliquée dans ce cas. C'est cette limite que nous adopterons pour nos applications, sauf au chapitre V, où nous n'étudions qu'une bande d pure, et au chapitre VI, pour un calcul qui s'est avéré particulièrement critique quant à la durée d'exécution.

Pettifor (1972) donne encore une condition pour le choix de la valeur de β. La dépendance en énergie des éléments de matrice d'hybridation n'apparaît plus, à un stade donné de son élimination, qu'à travers le facteur de coupure exponentiel. Le développement suivant est alors valable

$$t_{2m}(\underline{k},\varepsilon) = t_{2m}(\underline{k},E_d)\{1+(\varepsilon-E_d)/2\beta+(\varepsilon-E_d)^2/2(2\beta)^2+..\}. \quad (3.11)$$

L'élimination de la dépendance en énergie du bloc d'hybridation est justifiée si

$$|\varepsilon - E_d|/2\beta << 1 \ . \quad (3.12)$$

Il est possible de montrer que cette condition est plus restrictive que celle qui régit l'élimination de l'énergie des intégrales de recouvrement. La relation (3.12) peut donc être prise comme une condition d'applicabilité de l'hamiltonien modèle de Pettifor. Pratiquement, cela signifie que des bandes larges exigent des grandes valeurs de β, mais d'autre part des grandes valeurs de β impliquent une convergence lente dans l'espace réciproque, d'où la nécessité d'augmenter la dimension du bloc H_{ss}.

Avant de conclure ce paragraphe, notons encore que les éléments de matrice d'hybridation dépendent des paramètres résonnants Γ et E_d par l'intermédiaire de l'expression

$$\frac{\Gamma}{\kappa_d j_2^2(\kappa_d r_i)} \simeq \frac{\Gamma}{\kappa_d^5 r_i^4} = \text{const} \ . \quad (3.13)$$

Ce résultat, joint à celui que nous avons déjà obtenu dans ce paragraphe concernant les intégrales de recouvrement, nous explique pourquoi Pettifor (1970) a pu obtenir la structure de bande correcte du fer cfc et cc relativement à l'énergie de résonance en utilisant les mêmes valeurs des paramètres E_d, Γ et r_i. L'implication de son calcul numérique est donc

que E_d et Γ peuvent être considérés comme indépendants de la structure cristalline si r_i est gardé constant. Cette supposition est alors en accord avec la théorie de l'atome renormalisé, discutéerécemment par Hodges et al. (1972). Dans cette théorie, la grande différence d'énergie entre les niveaux d de l'atome et du métal provient de la renormalisation de la fonction d'onde dans la sphère de Wigner-Seitz, et ne dépend pas de l'arrangement particulier des ions.

Nous supposerons donc par la suite que E_d, Γ et r_i peuvent être considérés comme constants dans un calcul du spectre avec distorsion du réseau, par rapport à la position E_d de la résonance.

Pour terminer, revenons à l'identification des opérateurs apparaissant dans (2.21), qui définit notre modèle. $|\psi_s\rangle$ décrira les états NFE dans l'espace des fonctions d'onde $\mathcal{H}_s$ à N dimensions. N est le nombre d'ondes planes $\underline{k}$ -$\underline{g}$ qu'il faut introduire dans le modèle de Pettifor, pour une symétrie du réseau et un domaine d'énergie donnés. De même, $|\psi_d\rangle$ décrira les états de type d dans l'espace $\mathcal{H}_d$ à 5 dimensions. On prendra comme base dans $\mathcal{H}_d$ les 5 états correspondant aux solutions pour $\ell = 2$ de la partie radiale de l'équation de Schrödinger.

Afin d'alléger l'écriture, nous omettrons dorénavant l'indice κ qui spécifie le type s ou d. Il ne faudra donc pas oublier que ε_n, par exemple, doit être considéré comme une notation abrégée pour $\varepsilon_{\kappa,m}$.

3.2 Distorsion du réseau

Au paragraphe 2.6, nous avons vu que l'intensité d'une déformation uniaxiale ou d'un cisaillement pur peut être décrite par un seul paramètre γ. Nous en avons tiré la forme

générale de la dérivée totale des éléments de matrice de l'hamiltonien H par rapport à γ. Ce résultat est exprimé par les relations (2.60) et (2.61). Nous allons voir maintenant quelles simplifications il est possible d'apporter à ces formules, étant donné que les opérateurs H_{ss}, H_{sd} et H_{dd} sont désormais fixés par (3.5).

Soit $\{\underline{a}_1(\gamma), \underline{a}_2(\gamma), \underline{a}_3(\gamma)\}$ les vecteurs de base du réseau direct; ils définissent le réseau réciproque $\{\underline{b}_1(\gamma), \underline{b}_2(\gamma), \underline{b}_3(\gamma)\}$ grâce aux relations fondamentales

$$\left(\underline{a}_\alpha(\gamma) , \underline{b}^\beta(\gamma) \right) = 2\pi\delta_{\alpha\beta} . \qquad (3.14)$$

Le vecteur d'onde peut alors être exprimé sous l'une ou l'autre forme

$$\underline{k}(\gamma) = \sum_\beta \lambda_\beta \underline{b}^\beta(\gamma) = \sum_\alpha k_\alpha(\gamma)\underline{e}_\alpha \qquad (3.15)$$

avec

$$\left(\underline{e}_\alpha , \underline{e}_\beta \right) = \delta_{\alpha\beta} . \qquad (3.16)$$

Il faut noter que les λ_β sont des nombres réels indépendants de γ alors que les k_α sont fonctions de γ. Une relation semblable à (3.15) existe naturellement pour les vecteurs $\underline{r}(\gamma)$ de l'espace direct

$$\underline{r}(\gamma) = \sum_\beta \mu^\beta \underline{a}_\beta(\gamma) = \sum_\alpha r^\alpha(\gamma)\underline{\tilde{e}}_\alpha \qquad (3.17)$$

avec

$$\left(\underline{\tilde{e}}_\alpha , \underline{\tilde{e}}_\beta \right) = \delta_{\alpha\beta} . \qquad (3.18)$$

Utilisant maintenant (3.15) et (3.17), en tenant compte de (3.14), Waeber et Averbuch (1976) obtiennent l'importante relation d'invariance

$$(\underline{k}(\gamma) , \underline{r}(\gamma)) = (\underline{k}, \underline{r}) \quad \text{pour tout } \gamma . \tag{3.19}$$

Cette relation est également utilisée par Peter et al.(1974). Il découle encore de (3.15) et (3.17) les développements suivants, valables aussi pour les composantes k_α et r^α

$$\begin{aligned} \underline{k}(\gamma) &= \underline{k} + \gamma \frac{d\underline{k}}{d\gamma} + \ldots = \underline{k} + \gamma\, \underline{q}^{(1)}(\underline{k}) + \ldots , \\ \underline{r}(\ ) &= \underline{r} + \gamma \frac{d\underline{r}}{d\gamma} + \ldots = \underline{r} + \gamma\, \underline{\varrho}^{(1)}(\underline{r}) + \ldots . \end{aligned} \tag{3.20}$$

Nous avons à disposition maintenant toutes les relations nécessaires pour calculer les dérivées partielles des différents opérateurs composants de l'hamiltonien total. Nous en ferons usage au chapitre VI.

Opérateur H_{ss}

Négligeant les composantes $v_{gg'}$ du potentiel dans (3.5), et écrivant $\underline{k}_{\underline{g}}$ pour $\underline{k} - \underline{g}$, on a immédiatement, grâce à (3.20)

$$\left. \frac{\partial H_{ss}}{\partial \gamma} \right|_{\gamma=0} = -2 (\underline{k}_{\underline{g}}, \underline{q}^{(1)}(\underline{g})) . \tag{3.21}$$

Opérateur H_{dd}

En nous souvenant que E_d, Γ et r_i sont à considérer comme des constantes dans $T_{mm'}$, nous obtenons en utilisant (3.5), (3.9) ainsi que la relation (3.19)

$$\left.\frac{\partial H_{dd}}{\partial \gamma}\right|_{\gamma=0} = \sum_{\underline{R}\neq 0} \exp(i\underline{k},\underline{R}) \left.\frac{\partial E^R}{\partial \gamma}\right|_{\gamma=0} \qquad (3.22)$$

$$- \sum_{\underline{R}\neq 0} (i\underline{q}^{(1)},\underline{R})\exp(i\underline{k},\underline{R})E^R + I \left.\frac{dE_d}{d\gamma}\right|_{\gamma=0} .$$

Opérateurs H_{sd} et H_{ds}

Utilisant (3.6), (3.7) et (3.20) avec les mêmes hypothèses que précédemment, on a

$$\left.\frac{\partial H_{sd}}{\partial \gamma}\right|_{\gamma=0} = - \left(\frac{\partial t}{\partial \underline{k}_{\underline{g}}} ,\underline{q}^{(1)}(\underline{g}) \right) + \left.\frac{\partial t}{\partial \gamma}\right|_{\gamma=0} . \qquad (3.23)$$

La combinaison (3.13) étant considérée comme indépendante de la structure dans le modèle de Pettifor, et par conséquent indépendante de γ, la dérivée partielle du second membre ne porte que sur le facteur $\Omega^{-\frac{1}{3}}$. Si γ décrit un cisaillement pur, et non une distorsion uniaxiale, le volume atomique Ω est conservé, de sorte que ce second terme de (3.23) disparaît. Il reste encore à spécifier γ, ainsi que les vecteurs de base $\{\underline{a}_1(\gamma), \underline{a}_2(\gamma), \underline{a}_3(\gamma)\}$. Nous le ferons au chapitre V dans le cas d'un réseau cfc soumis aux deux modes de cisaillement tétragonal et trigonal, et au chapitre VI, pour un réseau cc soumis à une déformation uniaxiale de type tétragonal.

CHAPITRE IV. STRUCTURE DE BANDE DU CUIVRE

4.1 Généralités

Avant d'appliquer notre modèle à des calculs de structure de bande sous distorsion, il nous a paru intéressant de tester dans une situation simple quelques-une des formules établies plus haut, en vue d'une comparaison directe avec les résultats de la littérature. De tous les métaux de transition, le cuivre est sans doute le candidat le plus approprié à un calcul de structure de bande.

En premier lieu, son spectre a été obtenu par de nombreux auteurs sur la base de méthodes de premiers principes. Nous citerons, pour mémoire, les travaux de Burdick (1963), et Segall (1962). Le premier, utilisant la méthode APW, et le second la méthode KKR, ont obtenu des niveaux d'énergie différant au maximum de 0,01 Ryd. Comme le cuivre possède une bande d particulièrement étroite, et présente par conséquent un caractère résonnant marqué, ce métal convient aussi très bien à une application de l'hamiltonien modèle. Hodges et al. (1966), et Mueller (1967) l'ont utilisé pour tester leurs procédés d'interpolation. Utilisant les potentiels tabulés dans l'article de Burdick (1963), Hubbard et Dalton (1968) calculèrent les déphasages $\eta_\ell(\varepsilon)$ en fonction de l'énergie, et en tirèrent les valeurs des paramètres résonnants E_d et Γ dont dépend leur modèle. Il importe de noter ici que Hubbard et Dalton mesurent E_d par rapport au plateau du muffin-tin, et non par rapport au bas de la bande s. Ce sont ces mêmes valeurs que Pettifor (1969) a introduit dans son hamiltonien modèle pour en démontrer la validité. Il montre cependant dans le même article que E_d et Γ doivent être mesurés par rapport au bas de la bande s, si l'on veut que ce couple de

paramètres rende compte correctement du spectre, indépendamment de la structure du réseau. Enfin, le cuivre a l'avantage de posséder une structure cfc, ce qui permet, comme nous l'avons vu, d'utiliser des matrices d'ordre 4 dans $\mathcal{H}_s$. Notre but était d'appliquer les formules (2.33) à (2.42), c'est à dire d'effectuer un développement en perturbation dans $\mathcal{H}_s$ et $\mathcal{H}_d$.

Ecrivons tout d'abord les éléments de matrice des opérateurs H_{ss}, H_{dd} et H_{ds}. Comme le nombre de vecteurs $\underline{R}$ choisis dans l'espace direct n'influence pas de manière sensible la rapidité d'un calcul, nous avons pris non seulement les premiers voisins, mais aussi les seconds. Notons cependant que pour le cuivre, Pettifor (1969) a montré qu'il est possible de trouver une valeur de β telle que seuls les premiers voisins dans l'espace direct soient nécessaires pour obtenir une bonne convergence. Il s'agit là essentiellement d'une question de géométrie: l'importance d'une classe donnée de voisins repérés par les vecteurs $\underline{R}$ dépend tout à la fois du nombre d'atomes composant la classe et de la valeur absolue des intégrales de recouvrement correspondantes à deux centres. Ces intégrales, comme nous l'avons vu, sont proportionnelles à R^{-5}. Pour la structure cfc, il est possible de montrer que la première approximation consiste à ne prendre que les premiers voisins. Pour la seconde approximation, il faudrait prendre en principe les seconds et les troisièmes voisins. Nous avons cependent négligé les contributions de ces troisièmes voisins, car la convergence obtenue sur la base des deux premiers nous paraissait suffisante. Dans le cas de la structure cc, par contre, il faut utiliser en première approximation les premiers et seconds voisins, et en seconde approximation les troisièmes et quatrièmes voisins.

La base du réseau direct de la structure cfc est donnée par

$$\underline{a}_1 = \frac{a}{2}(0,1,1), \quad \underline{a}_2 = \frac{a}{2}(1,0,1), \quad \underline{a}_3 = \frac{a}{2}(1,1,0) \qquad (4.1)$$

$$V_{ZBI} = \frac{1}{48} V_{ZB} \qquad (4.6)$$

où V_{ZB} et V_{ZBI} sont respectivement le volume de la zone de Brillouin et celui d'un domaine irréductible de celle-ci.

Remarquons encore que nous utiliserons exclusivement le système de notation de Schoenflies (1923) pour les groupes ponctuels, et celui de Koster et al. (1964) pour les représentations irréductibles de ces groupes. Les vecteurs de base du réseau réciproque sont donnés par

$$\underline{b}^1 = \frac{2\pi}{a}(-1,1,1),\ \underline{b}^2 = \frac{2\pi}{a}(1,-1,1),\ \underline{b}^3 = \frac{2\pi}{a}(1,1,-1) \quad . \qquad (4.7)$$

Nous avons choisi d'autre part pour cette étude la zone irréductible définie par les points suivants (en unités de $2\pi/a$)

$$\Gamma(0,0,0),\ X(1,0,0),\ W(1,\tfrac{1}{2},0),\ L(\tfrac{1}{2},\tfrac{1}{2},\tfrac{1}{2}) \quad . \qquad (4.8)$$

Les premières bandes de conduction dans ce domaine de la zone de Brillouin peuvent être décrites de manière compatible avec la symétrie cristalline en utilisant les 4 ondes planes suivantes (en unités de $2\pi/a$)

$$(0,0,0) \quad (2,0,0) \quad (1,1,1) \quad (1,1,-1) \quad . \qquad (4.9)$$

Les énergies correspondantes sont dégénérées au point W dans le réseau vide.

Pour l'étude de la structure de bande le long de la direction ΓX, nous ne considérerons que les ondes planes (0,0,0) et (2,0,0). Les deux autres ondes planes n'ont en effet qu'une influence minime sur le spectre d'énergie dans cette direction, comme on peut le voir en consultant la figure 10-2 de Slater (1965).

TABLE I

Intégrales d'énergie en fonction des intégrales de recouvrement à deux centres (d'après Slater et Koster, 1954)

$E_{xy,xy}$	$3l^2m^2(dd\sigma) + (l^2 + m^2 - 4l^2m^2)(dd\pi) + (n^2 + l^2m^2)(dd\delta)$
$E_{xy,yz}$	$3lm^2n(dd\sigma) + ln(1 - 4m^2)(dd\pi) + ln(m^2 - 1)(dd\delta)$
$E_{xy,zx}$	$3l^2mn(dd\sigma) + mn(1 - 4l^2)(dd\pi) + mn(l^2 - 1)(dd\delta)$
E_{xy,x^2-y^2}	$\frac{3}{2}lm(l^2 - m^2)(dd\sigma) + 2lm(m^2 - l^2)(dd\pi) + \frac{1}{2}lm(l^2 - m^2)(dd\delta)$
E_{yz,x^2-y^2}	$\frac{3}{2}mn(l^2 - m^2)(dd\sigma) - mn[1 + 2(l^2 - m^2)](dd\pi)$ $+ mn[1 + \frac{1}{2}(l^2 - m^2)](dd\delta)$
E_{zx,x^2-y^2}	$\frac{3}{2}nl(l^2 - m^2)(dd\sigma) + nl[1 - 2(l^2 - m^2)](dd\pi)$ $- nl[1 - \frac{1}{2}(l^2 - m^2)](dd\delta)$
$E_{xy,3z^2-r^2}$	$\sqrt{3}lm[n^2 - \frac{1}{2}(l^2 + m^2)](dd\sigma) - 2\sqrt{3}lmn^2(dd\pi) + \frac{1}{2}\sqrt{3}lm(1 + n^2)(dd\delta)$
$E_{yz,3z^2-r^2}$	$\sqrt{3}mn[n^2 - \frac{1}{2}(l^2 + m^2)](dd\sigma) + \sqrt{3}mn(l^2 + m^2 - n^2)(dd\pi)$ $-\frac{1}{2}\sqrt{3}mn(l^2 + m^2)(dd\delta)$
$E_{zx,3z^2-r^2}$	$\sqrt{3}ln[n^2 - \frac{1}{2}(l^2 + m^2)](dd\sigma) + \sqrt{3}ln(l^2 + m^2 - n^2)(dd\pi)$ $- \frac{1}{2}\sqrt{3}ln(l^2 + m^2)(dd\delta)$
$E_{x^2-y^2,x^2-y^2}$	$\frac{3}{4}(l^2 - m^2)^2(dd\sigma) + [l^2 + m^2 - (l^2 - m^2)^2](dd\pi)$ $+ [n^2 + \frac{1}{4}(l^2 - m^2)^2](dd\delta)$
$E_{x^2-y^2,3z^2-r^2}$	$\frac{1}{2}\sqrt{3}(l^2 - m^2)[n^2 - \frac{1}{2}(l^2 + m^2)](dd\sigma) + \sqrt{3}n^2(m^2 - l^2)(dd\pi)$ $+\frac{1}{4}\sqrt{3}(1 + n^2)(l^2 - m^2)(dd\delta)$
$E_{3z^2-r^2,3z^2-r^2}$	$[n^2 - \frac{1}{2}(l^2 + m^2)]^2(dd\sigma) + 3n^2(l^2 + m^2)(dd\pi) + \frac{3}{4}(l^2 + m^2)^2(dd\delta)$

TABLE II

Eléments de matrice de l'hamiltonien H_{dd} pour un réseau cs dans l'approximation à deux centres (d'après Slater et Koster, 1954).

(xy/xy)	$d_0 + 2(dd\pi)_1 (\cos\xi + \cos\eta) + 2(dd\delta)_1 \cos\zeta + 3(dd\sigma)_2 \cos\xi\cos\eta$ $+ 2(dd\pi)_2 (\cos\xi\cos\zeta + \cos\eta\cos\zeta) + (dd\delta)_2$ $\times (\cos\xi\cos\eta + 2\cos\xi\cos\zeta + 2\cos\eta\cos\zeta)$ $+ [(8/3)(dd\sigma)_3 + (16/9)(dd\pi)_3 + (32/9)(dd\delta)_3]\cos\xi\cos\eta\cos\zeta$
(xy/xz)	$2[-(dd\pi)_2 + (dd\delta)_2]\sin\eta\sin\zeta$ $+ [-(8/3)(dd\sigma)_3 + (8/9)(dd\pi)_3 + (16/9)(dd\delta)_3]\cos\xi\sin\eta\sin\zeta$
$(xy/x^2 - y^2)$	zero
$(xy/3z^2 - r^2)$	$\sqrt{3}[(dd\sigma)_2 - (dd\delta)_2]\sin\xi\sin\eta + (16/3\sqrt{3})[(dd\pi)_3 - (dd\delta)_3]$ $\sin\xi\sin\eta\cos\zeta$
$(xz/x^2 - y^2)$	$-\frac{3}{2}[(dd\sigma)_2 - (dd\delta)_2]\sin\xi\sin\zeta - (8/3)[(dd\pi)_3 - (dd\delta)_3]$ $\times \sin\xi\cos\eta\sin\zeta$
$(xz/3z^2 - r^2)$	$\frac{1}{2}\sqrt{3}(-(dd\sigma)_2 + (dd\delta)_2]\sin\xi\sin\zeta - (8/3\sqrt{3})[(dd\pi)_3 - (dd\delta)_3]$ $\times \sin\xi\cos\eta\sin\zeta$
$(x^2 - y^2/x^2 - y^2)$	$d_0 + \frac{3}{4}(dd\sigma)_1 (\cos\xi + \cos\eta) + (dd\delta)_1 (\frac{1}{2}\cos\xi + \frac{1}{2}\cos\eta + 2\cos\zeta)$ $+ 4(dd\pi)_2 \cos\xi\cos\eta + [\frac{3}{4}(dd\sigma)_2 + (dd\pi)_2 + (9/4)(dd\delta)_2]$ $\times (\cos\xi\cos\zeta + \cos\eta\cos\zeta) + [(16/3)(dd\pi)_3 + (8/3)(dd\delta)_3]$ $\cos\xi\cos\eta\cos\zeta$
$(3z^2 - r^2/3z^2 - r^2)$	$d_0 + (dd\sigma)_1 (\frac{1}{2}\cos\xi + \frac{1}{2}\cos\eta + 2\cos\zeta) + \frac{3}{2}(dd\delta)_1$ $\times (\cos\xi + \cos\eta) + (dd\sigma)$ $\times (\cos\xi\cos\eta + \frac{1}{4}\cos\xi\cos\zeta + \frac{1}{4}\cos\eta\cos\zeta) + 3(dd\pi)_2$ $\times (\cos\xi\cos\zeta + \cos\eta\cos\zeta) + 3(dd\delta)_2$ $\times (\cos\xi\cos\eta + \frac{1}{4}\cos\xi\cos\zeta + \frac{1}{4}\cos\eta\cos\zeta)$ $+ [(16/3)(dd\pi)_3 + (8/3)(dd\delta)_3]\cos\xi\cos\eta\cos\zeta$
$(x^2 - y^2/3z^2 - r^2)$	$\frac{1}{2}\sqrt{3}[-(dd\sigma)_1 + (dd\delta)_1](\cos\xi - \cos\eta)$ $+ [\frac{1}{4}\sqrt{3}(dd\sigma)_2 - \sqrt{3}(dd\pi)_2 + \frac{3}{4}\sqrt{3}(dd\delta)_2](\cos\xi\cos\zeta - \cos\eta\cos\zeta)$

Les éléments de matrice des opérateurs H_{ss}, H_{sd}, H_{ds} et H_{dd} sont maintenant donnés par les différents blocs de la relation (3.5). {g} est l'ensemble d'ondes planes définies par (4.9), avec la restriction mentionnée pour le calcul du spectre le long de ΓX. Comme nous l'avons déjà dit, nous négligeons dans le calcul de H_{ss} les composantes $v_{gg'}(\underline{k})$ du potentiel.

Les éléments de matrice de H_{dd} ont été formulés par Slater et Koster (1954). Nous avons reproduit dans nos tables I et II une partie des tables I et III de ces derniers auteurs, en raison de l'usage fréquent que nous en ferons encore. La forme bien connue des éléments de matrice, qui figurent dans la table II, découle tout naturellement de l'utilisation de (3.5), (3.9) et de la table I, l'ensemble défini par (4.3) et (4.5) étant choisi comme vecteurs $\underline{R}$.

Remarquons ici que la table II a été établie pour la structure cs, mais les trois réseaux de Bravais de la symétrie cubique sont tels que les premiers voisins de la structure cfc sont les mêmes que les seconds voisins de la structure cs; de même les seconds voisins de la structure cfc sont du même type que les premiers voisins de la structure cs, mais à une distance double. Dans le cas de la structure cc, les premiers voisins sont les mêmes que les troisièmes voisins de la structure cs, et les seconds voisins sont comme les premiers voisins de la structure cs, mais de nouveau à distance double. Il est donc possible d'obtenir à partir de cette table les éléments de matrice correspondant à une classe donnée de voisins, pour chacune des trois structures cubiques. Notons encore que le paramètre d_o qui apparaît dans les éléments de matrice diagonaux de la table II peut s'écrire, en utilisant (3.5) et (3.9)

$$d_o = E_d + d'_o \quad . \tag{4.10}$$

Il est bien entendu que d'_o et les intégrales de recouvrement à deux centres $(dd\sigma)_i$, $(dd\pi)_i$ et $(dd\delta)_i$ (où i désigne la classe

de voisins correspondants), ne sont pas considérées ici comme des paramètres ajustables. On les calcule analytiquement en fonction de E_d, Γ et r_i en utilisant (3.10) et les formules (42) à (47) de Pettifor.

Les éléments de matrice de H_{sd} et H_{ds} sont donnés par (3.6) et (3.7), si l'on pose $r_2 = r_i$. Les harmoniques réels cubiques qui apparaissent dans (3.6) s'écrivent explicitement

$$
\begin{aligned}
Y_{xy}(\underline{k}) &= \left(\frac{15}{4\pi}\right)^{\frac{1}{2}} k_x k_y / k^2 \\
Y_{yz}(\underline{k}) &= \left(\frac{15}{4\pi}\right)^{\frac{1}{2}} k_y k_z / k^2 \\
Y_{zx}(\underline{k}) &= \left(\frac{15}{4\pi}\right)^{\frac{1}{2}} k_z k_x / k^2 \\
Y_{x^2-y^2}(\underline{k}) &= \left(\frac{15}{4\pi}\right)^{\frac{1}{2}} (k_x^2 - k_y^2)/2k^2 \\
Y_{3z^2-r^2}(\underline{k}) &= \left(\frac{5}{4\pi}\right)^{\frac{1}{2}} (3k_z^2 - k^2)/2k^2 \quad .
\end{aligned}
\tag{4.11}
$$

Nous disposons maintenant de tous les éléments requis pour le calcul du spectre. Il nous reste encore à discuter les valeurs des paramètres résonnants E_d et Γ du cuivre. Nous avons adopté une méthode semi-empirique pour les déterminer. Nous sommes partis dans ce but des niveaux d'énergie tabulés par Burdick (1963), pour des points $\underline{k}$ de haute symétrie, et de l'énergie de résonance calculée par Hubbard et Dalton (1968) relativement au plateau du muffin-tin. Comme le zéro des énergies de Burdick correspond aussi à la valeur de ce plateau, il est facile de calculer E_d par rapport au bas de la bande parabolique, qui est $\varepsilon(\Gamma_1^+)$. Nous avons ensuite adapté la valeur du second paramètre résonnant Γ, de manière à reproduire une largeur correcte entre des niveaux de caractère essentiellement d, comme par exemple $\varepsilon(\Gamma_3^+)$ et $\varepsilon(\Gamma_5^+)$, ou

TABLE III

Paramètres d'entrée du modèle pour la structure de bande du cuivre et valeurs correspondantes des intégrales de recouvrement à deux centres.

Paramètre du réseau (ua)	a	6,8309
Rayon de la sphère de Slater (ua)	r_i	2,44
Energie de résonance (Ryd)	E_d	0,406
Largeur de résonance (Ryd)	Γ	0,0165
Paramètre de coupure	β	0,6
Paramètres de bande d (Ryd)	d'_o	0,0183
	$dd\sigma_1$	- 0,0268
	$dd\pi_1$	0,0159
	$dd\delta_1$	- 0,0026
	$dd\sigma_2$	- 0,0036
	$dd\pi_2$	0,0012
	$dd\delta_2$	- 0,0001

$\varepsilon(X_5^+)$ et $\varepsilon(X_4^+)$. Le paramètre de coupure β a enfin été choisi de manière à satisfaire la relation (3.12).

Nous avons résumé dans la table III les valeurs des différents paramètres d'entrée du modèle, ainsi que les valeurs des intégrales de recouvrement à deux centres qui en résultent. Ces dernières sont calculées par notre programme DDSMTR, en appliquant directement les formules de Pettifor (1969). Les intégrations sont effectuées sur les pseudopériodes des fonctions de Bessel sphériques. Il suffit d'une dizaine de ces pseudopériodes pour obtenir une bonne convergence.

4.2 Parties s et d de la structure de bande du cuivre

Nous sommes maintenant en mesure d'appliquer les relations (2.26) et (2.29), c'est à dire de rechercher les valeurs propres et les vecteurs propres des opérateurs H_{ss} et H_{dd} pour des points $\underline{k}$ le long de la direction ΓX. Pour H_{ss}, le problème est trivial; la matrice représentative de cet opérateur est en effet de dimension 2, et de plus, diagonale. Pour H_{dd} par contre, dont la matrice est de dimension 5, il faut généralement utiliser l'une ou l'autre des méthodes décrites par Wilkinson (1965) ou Faulkner (1971). Le spectre de ces deux opérateurs est donné par la figure 3. Les croix (+) représentent les cinq bandes d, la branche Δ_5 étant dégénérée deux fois. La branche Δ_1 correspond au nombre quantique magnétique $m = 0$, comme l'ont montré Phillips et Mueller (1967), et peut donc s'hybrider avec une bande de conduction, lorsque l'interaction s-d est introduite. Les deux bandes de conduction sont représentées sur cette même figure par des losanges (◇). Ce sont des paraboles pures, puisque nous avons négligé le pseudopotentiel.

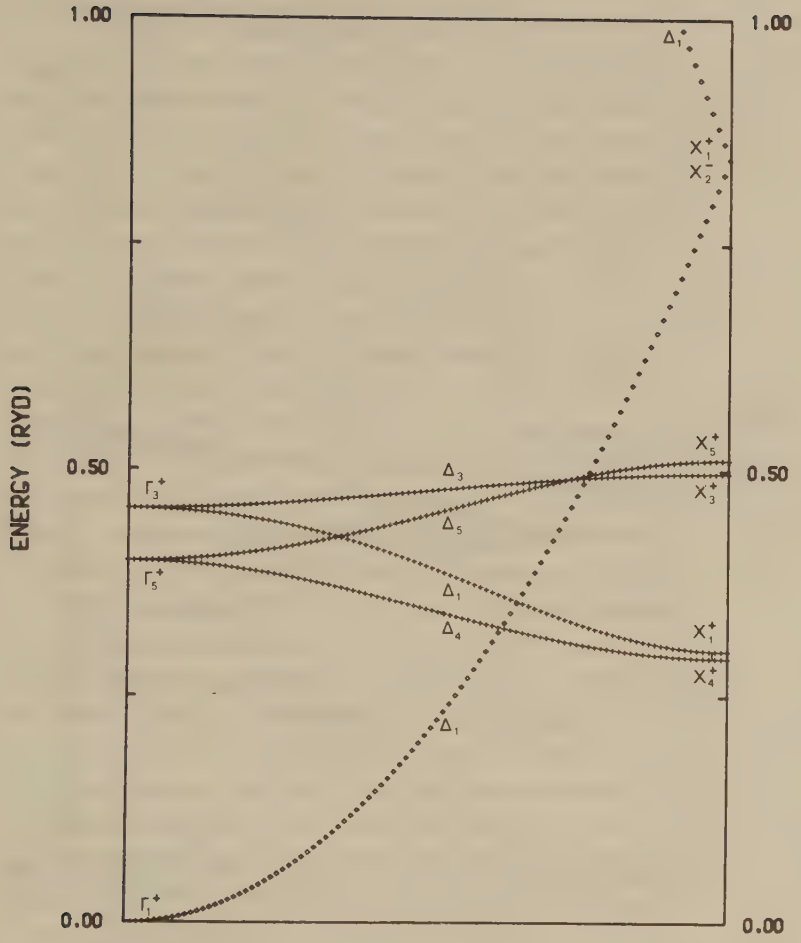


Fig. 3 Structure de bande du cuivre dans la direction ΓX, sans hybridation. Les croix et les losanges représentent respectivement les branches d et s-p.

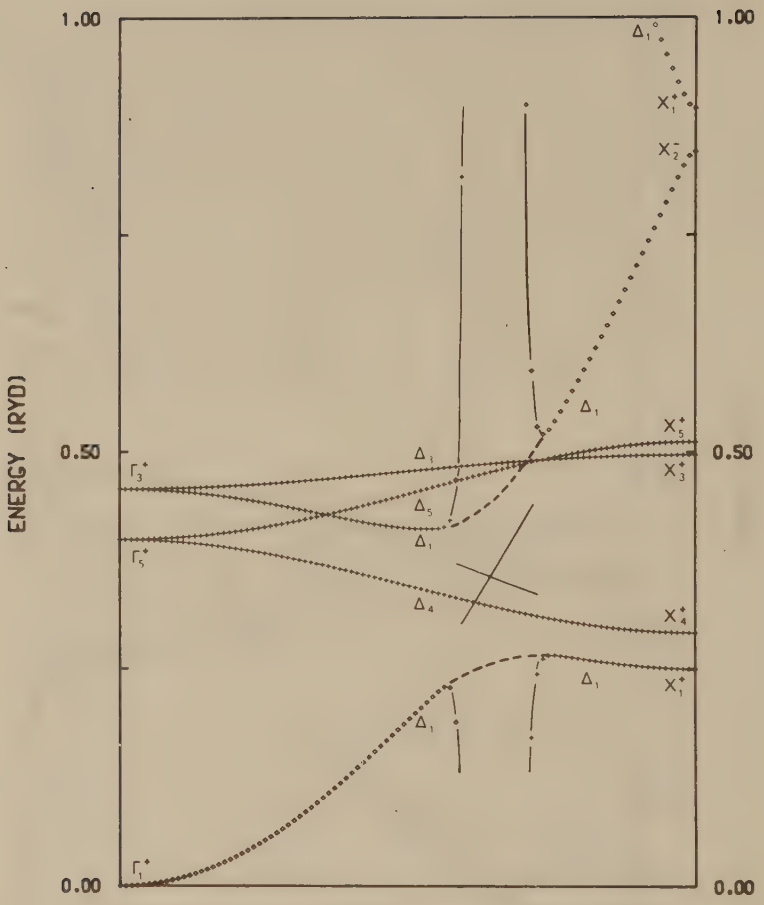


Fig. 4 Structure de bande du cuivre dans la direction ΓX. L'hybridation est traitée comme perturbation. Les croix et les losanges représentent respectivement les parties d et s-p du spectre. Le résultat du calcul exact est représenté par des lignes brisées.

Pour calculer la correction de premier ordre du spectre de H_{dd}, due à l'hybridation considérée comme perturbation, il nous faut introduire dans (2.34) et (2.40) les vecteurs et valeurs propres de H_{ss} et H_{dd} obtenus dans l'étape précédente. La matrice représentative de l'opérateur $\tilde{V}$ est bien entendu de dimension 5. Nous avons considéré les cinq premiers termes de la série apparaissant entre crochets dans la relation (2.40), afin d'être assurés d'une bonne convergence. Pour la direction ΓX, les éléments de matrice $\langle\psi_d''|\tilde{V}|\psi_d''\rangle$ sont tous nuls, sauf lorsque $|\psi_d''\rangle$ est le vecteur propre de H_{dd} correspondant à m = 0 (niveau de symétrie Δ_1). Dans ce cas en effet, les éléments de matrice $\langle\psi_s'|_n H_{sd}|\psi_d''\rangle$ apparaissant dans l'expression (2.40) de $\tilde{V}$ sont différents de zéro pour les deux valeurs de n correspondant aux ondes planes (0,0,0) et (2,0,0). Si nous avions tenu compte d'un plus grand nombre d'ondes planes dans H_{ss}, dont certaines correspondant pour des raisons de symétrie à des niveaux de type d par exemple, d'autres éléments de matrice $\langle\psi_d''|\tilde{V}|\psi_d''\rangle$ n'auraient pas été nuls, pour des vecteurs propres $|\psi_d''\rangle$ relatifs à m ≠ 0. En particulier, les niveaux d'énergie correspondant aux ondes planes (1,1,1) et (1,1,-1) ont les symétries Δ_4 et Δ_1; il y a donc hybridation entre ces niveaux et ceux des branches d correspondantes de la figure 3. Mais comme nous l'avons déjà dit, ces corrections sont très faibles pour la direction ΓX, et peuvent être négligées. Le résultat de ce calcul de perturbation dans $\mathcal{H}_d$ est de nouveau représenté par des croix sur la figure 4.

De la même manière, nous avons calculé l'opérateur $\tilde{V}$ dans $\mathcal{H}_s$ en considérant les cinq premiers termes dans la série. La matrice représentative de $\tilde{V}$ est de dimension 2. Nous avons dû cependant appliquer dans ce cas la théorie de perturbation dégénérée, à cause des niveaux dégénérés X_1^+ et X_2^- (figure 3). Ceci revient simplement à diagonaliser la matrice représentative de l'opérateur $H_{ss} + \tilde{V}$. Le résultat de ce calcul est

présenté dans la figure 4 au moyen de losanges. On constate que la dégénerescence des niveaux X_1^+ et X_2^- est supprimée. Nous avons aussi dessiné au moyen d'une ligne brisée le spectre exact, obtenu à partir de la forme (2.21), là où il diffère notablement du résultat donné par le calcul approché décrit dans ce chapitre. Nous avons enfin représenté en trait continu, au voisinage de leur intersection, une portion des deux branches de symétrie Δ_1 en l'absence d'hybridation. En comparant le calcul exact et le calcul approché, nous constatons que le développement en perturbation cesse d'être valable lorsque les dénominateurs de (2.40) deviennent petits, avec des numérateurs différents de zéro. Nous avions déjà prévu cette situation au paragraphe 2.5.

Par contre, ce qui est nouveau et intéressant, c'est qu'en dehors d'une région limitée de l'espace réciproque, le spectre est fort bien obtenu par un développement en perturbation au premier ordre seulement. La région critique est le voisinage de l'intersection des branches non hybridées s et d de même symétrie. De plus, le gradient d'énergie devient immédiatement très grand dans la région de divergence. On passe donc pour ainsi dire sans transition d'un domaine où la théorie de perturbation est applicable à un domaine où elle ne l'est plus. Cette propriété nous permet de définir la partie s et la partie d d'une branche donnée. Prenons par exemple la branche $\Gamma_1^+-\Delta_1-X_1^+$ de la figure 4. Soit $|\Psi\rangle$ l'état correspondant donné par

$$|\Psi\rangle = \begin{pmatrix} |\psi_s\rangle \\ |\psi_d\rangle \end{pmatrix} . \qquad (4.12)$$

Entre Γ_1^+ et l'endroit où le gradient devient nul pour la première

fois, le caractère est essentiellement de type s, et le module de la composante $|\psi_d\rangle$ est très petit. La théorie de perturbation est applicable dans cette région, et nous dirons qu'il s'agit de la partie s de la branche. Entre l'endroit où le gradient devient nul pour la seconde fois et X_1^+, c'est le module de la composante $|\psi_s\rangle$ de $|\Psi\rangle$ qui est petit, le caractère étant de type d. C'est la partie d de la branche. Dans la région intermédiaire, les modules de $|\psi_s\rangle$ et $|\psi_d\rangle$ sont du même ordre de grandeur, et l'état $|\Psi\rangle$ est alors de type mélangé. La même décomposition est applicable pour la branche $\Gamma_3^+-\Delta_1-X_2^-$ de la figure 4.

4.3 Partie d de la densité d'états

Comme application de cette décomposition de la structure de bande, nous allons calculer la densité d'états d pure (sans hybridation), ainsi que la densité d'états correspondant à la partie d du spectre. Ce calcul est particulièrement simple si on utilise la méthode dite "Root Sampling" (Voir appendice B), car dans ce cas la connaissance du spectre seule est nécessaire. La densité d'états est définie comme le nombre d'états autorisés par unité d'énergie pour les 2 directions de spin. On peut l'écrire sous la forme suivante

$$N(E) = \sum_n \frac{2\,\Omega}{(2\pi)^3} \int_{ZB} \delta\left(E - \varepsilon_n(\underline{k}) \right) d^3k \quad . \tag{4.13}$$

Pour chaque point $\underline{k}$ d'un domaine irréductible de la zone de Brillouin, nous pouvons calculer le spectre de l'opérateur $H_{dd'}$

ainsi que les vecteurs propres correspondants. A l'aide de ces derniers et de l'opérateur $\tilde{V}$ donné par (2.40), on calcule immédiatement la correction due à l'hybridation, qui intervient dans le calcul de la partie d. Il n'y a pas de précautions particulières à prendre pour les points $\underline{k}$ qui appartiennent à la région de l'espace réciproque où $\tilde{V}$ diverge. En effet, nous avons vu que dans ce domaine le gradient d'énergie est très grand, de sorte que la contribution correspondante à l'histogramme de densité d'états peut être considérée comme négligeable.

Pour simplifier au maximum le calcul numérique des densités d'états, nous avons choisi des points $\underline{k}$ répartis au hasard dans le domaine irréductible défini par (4.8). Les composantes de ces points doivent alors satisfaire les deux relations suivantes (en unités de $2\pi/a$)

$$0 \leq k_z \leq k_y \leq k_x \leq 1 \qquad (4.14a)$$

$$k_x + k_y + k_z \leq \frac{3}{2} \; . \qquad (4.14b)$$

Pratiquement, pour obtenir les composantes des points $\underline{k}$, nous avons utilisé un sous-programme standard de la bibliothèque CDC, qui engendre des nombres réels distribués uniformément dans l'intervalle (0,1) (fonction RANF). Soit P un point obtenu de cette manière. Deux cas fondamentaux peuvent se présenter:

(i) Les composantes de P satisfont à (4.14b), mais pas à (4.14a). Cela signifie que P se trouve à la fois dans l'octant positif et dans la première ZB, mais dans un autre domaine irréductible que celui défini par (4.8). Il suffit dans ce cas de réarranger les composantes selon (4.14a). Cela revient à passer d'un point de l'étoile du vecteur $\underline{k}$ à celui qui se trouve à l'intérieur de la zone irréductible choisie.

(ii) Les composantes de P satisfont à (4.14a), mais pas à (4.14b). Cela signifie que P se trouve du mauvais côté de la face hexagonale, et on aura alors

$$k_x + k_y + k_z = \frac{3}{2} + \Delta \quad . \tag{4.15}$$

On considère par conséquent le point P' de composantes

$$(1-k_z, 1-k_y, 1-k_x) \quad . \tag{4.16}$$

Il est facile de voir que P' est obtenu à partir de P au moyen d'opérations du groupe ponctuel O_h. P' est alors équivalent à P, et de plus à l'intérieur du domaine irréductible, puisque

$$k'_x + k'_y + k'_z = \frac{3}{2} - \Delta \quad . \tag{4.17}$$

Il est clair que les opérations (i) et (ii) doivent parfois être combinées.

Nous avons construit nos histogrammes de densité d'états en engendrant 4250 points dans la zone irréductible. Le domaine d'énergie s'étend de 0,28 Ryd à 0,52 Ryd, avec un intervalle élémentaire de 0,0025 Ryd. Ceci correspond à une résolution N_E de 96 (voir appendice B), ce qui est faible, mais sans importance pour ce problème où une haute résolution n'est pas requise. L'incertitude concernant les densités d'états est difficile à évaluer. Normalement, dans un problème de Monte Carlo, la convergence s'améliore comme $\sqrt{N}$, où N est le nombre de points engendrés au hasard. Dans un cas tout à fait semblable, Mueller (1967) estime l'incertitude relative moyenne à 5 %.

Les résultats sont présentés sur la figure 5. Les calculs représentent 483 secondes d'exécution sur un ordinateur CDC Cyber.

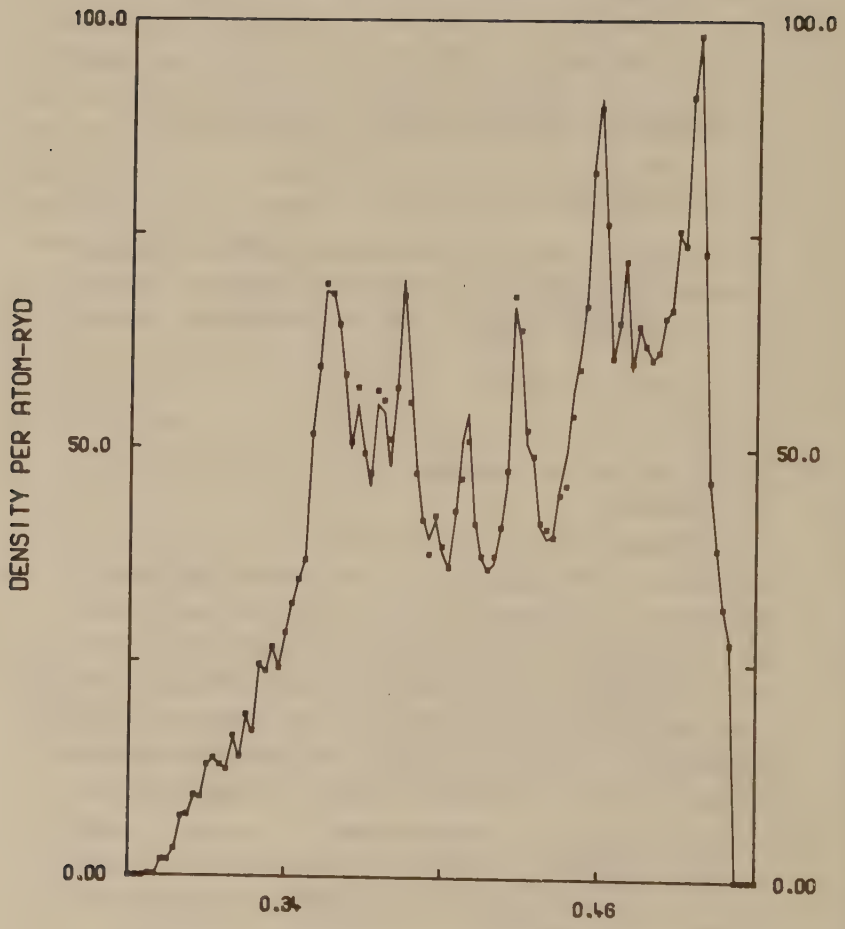


Fig. 5 Densité d'états d du cuivre calculée par la méthode Root Sampling. En traits pleins, la densité d'états d purs; les carrés représentent la partie d de la densité d'états totale.

La courbe continue représente la densité d'états d purs du cuivre, tandis que les carrés (□) donnent la densité correspondant à la partie d du spectre. Remarquons que ces densités ont été normalisées de manière à être conformes à la définition (4.13). On a par conséquent

$$\int_{-\infty}^{+\infty} N(E)\, dE = q \qquad (4.18)$$

q est le nombre maximum d'électrons par cellule unité, qui vaut 10 dans le cas d'une bande d. La courbe de densité d'états d purs peut être comparée à celle donnée par Mueller (1967) dans la figure 6 de son article. On constate que les principales caractéristiques de la structure sont identiques. Par contre, ce qui est surprenant dans nos résultats, c'est que la partie d de la densité d'états ne diffère que fort peu de la densité d'états d purs. De légères modifications ne se remarquent que dans la région médiane, mais la structure elle-même n'est pas changée. Mueller (1967) montre sur sa figure 7 la densité d'états totale du cuivre, et la compare avec la densité d'états d purs. Des différences quantitatives importantes apparaissent, surtout au bas et au milieu de la bande d. Le grand pic tout en haut de la bande d n'est par contre presque pas affecté par l'hybridation. Ce résultat est en accord avec l'étude de Phillips et Mueller (1967), qui montrent que ce pic provient de niveaux d'énergie correspondant à raison de 80 % environ à $|m| = 1$; ces derniers sont donc très insensibles à l'hybridation. La hauteur de ce pic provient de la quasidégénérescence de L_3^+, X_5^+ et W_1, qui contiennent tous un niveau de type $|m| = 1$. Tenant compte maintenant de notre résultat concernant la partie d de la densité d'états totale, nous voyons que ce sont les niveaux à caractère mixte, dessinés en ligne brisée sur la figure 4, qui sont responsables des fortes modifications

observées chez Mueller. A cette région d'états mélangés, par ailleurs limitée dans l'espace réciproque, correspondent des niveaux d'énergie dont le gradient est en moyenne faible. Il n'est donc pas étonnant que ces niveaux puissent contribuer fortement à la structure de la densité d'états totale hybridée.

CHAPITRE V. STRUCTURE DE BANDE D PURE D'UN RESEAU CFC SOUS L'EFFET DE CISAILLEMENTS

5.1 Généralités

L'étude de la structure de bande des métaux de transition en fonction d'une distorsion différente de la compression hydrostatique pure, peut permettre de mieux comprendre des propriétés comme la susceptibilité magnétique, les constantes élastiques, l'énergie de cohésion et la dispersion phononique. D'une manière générale, la connaissance du comportement de la surface de Fermi en fonction d'une déformation du réseau est nécessaire pour comprendre comment des grandeurs intégrales, comme la chaleur spécifique, la dilatation thermique ou la température de transition d'un supraconducteur, dépendent d'une distorsion du réseau. Une telle étude n'est pas sans liens non plus avec la magnétostriction statique ou les effets de distorsion locale qui accompagnent la formation d'un alliage.

Dans ce chapitre, nous donnons quelques informations numériques concernant l'effet d'un cisaillement sur la structure de bande d d'un réseau cfc. Ces résultats, qui ont été présentés par Posternak et Steinemann (1968, 1970), permettent de compléter et d'illustrer certaines idées générales basées sur de simples considérations de symétrie.

Notons tout d'abord que c'est dans un dessein de simplification que nous sommes limités ici à l'étude d'une bande d pure, en négligeant les effets d'hybridation et de couplage spin-orbite. Au point de vue chronologique, ce chapitre a constitué la base de notre travail, à une époque où nous ne disposions pas des moyens de calcul que nous avons maintenant. Si elles limitent quelque peu la validité de nos calculs, les hypothèses

restrictives que nous avons faites ne compromettent pas, pour la structure cfc, la démonstration des effets d'un cisaillement sur le spectre d. Nous avons en effet signalé au chapitre précédent que le grand pic de densité d'états, situé au sommet de la bande, provient d'états de caractère essentiellement d; il est par conséquent relativement insensible aux effets d'hybridation. Pour les métaux de transition de fin de période, le niveau de Fermi passe justement par ce pic. Si nous nous intéressons, en premier lieu, aux changements, sous l'effet d'un cisaillement du réseau, des propriétés physiques dépendant seulement de la densité d'états au voisinage du niveau de Fermi, l'hypothèse consistant à négliger la bande de conduction est justifiée. Nous supposerons donc que les propriétés de structure du haut de la bande d, qui dépendent de la symétrie du réseau, ne sont pas fortement affectées par l'omission de l'hybridation.

Le problème du couplage spin-orbite est plus compliqué. L'introduction d'un terme de spin-orbite dans l'hamiltonien a pour conséquence principale la levée de nombreuses dégénérescences. La dispersion des niveaux qui en résulte, en particulier au voisinage de l'énergie de Fermi du Pd ou du Pt a pour résultat une diminution de la densité d'états dans cette région. Mais la structure générale de la bande d n'est pas modifiée essentiellement. Nous nous attendons donc à ce que le couplage spin-orbite, si son intensité reste constante lors d'un cisaillement, n'altère pas de façon notable les principales caractéristiques de la structure de bande. Aussi l'avons-nous négligé dans cette étude, à cause des simplifications de calcul qui en résultent.

Abordons maintenant le problème spécifique de la distorsion d'un réseau cfc. L'application d'une distorsion uniaxiale va réduire en général à un sous-groupe le groupe ponctuel O_h

décrivant initialement le réseau. La symétrie d'une déformation uniaxiale est $D_{\infty h}$, l'axe de symétrie étant la direction de la contrainte mécanique. Le groupe ponctuel du réseau perturbé consiste en toutes les opérations qui appartiennent à la fois au groupe original et à $D_{\infty h}$. Les deux cisaillements propres à la structure cfc, qui sont reliés aux constantes élastiques $\frac{1}{2}(c_{11} - c_{12})$ et c_{44}, peuvent être associés à une déformation donnée, se produisant dans les directions {001} et {111}, et accompagnée d'une contraction ou d'une dilatation uniforme dans le plan perpendiculaire, telle que le volume reste constant . Les groupes ponctuels des réseaux déformés sont alors D_{4h} pour la distorsion de type tétragonal et D_{3d} pour celle de type trigonal. Comme nous l'avons signalé au paragraphe 2.6, les composantes du tenseur de déformation $\underline{\underline{\varepsilon}}$ peuvent s'exprimer au moyen d'un seul paramètre décrivant le cisaillement ou une distorsion uniaxiale. Nous aurons

Cas tétragonal

$$\varepsilon_{11} = \varepsilon_{22} = \gamma_1 \ , \ \varepsilon_{33} = -2\gamma_1 \qquad (5.1)$$

$$\varepsilon_{12} = \varepsilon_{13} = \varepsilon_{23} = 0$$

les vecteurs de base des réseaux direct et réciproque étant

$$\underline{a}_1 = \frac{a}{2}(0, 1+\gamma_1, 1-2\gamma_1)$$

$$\underline{a}_2 = \frac{a}{2}(1+\gamma_1, 0, 1-2\gamma_1) \qquad (5.2)$$

$$\underline{a}_3 = \frac{a}{2}(1+\gamma_1, 1+\gamma_1, 0)$$

$$\underline{b}^1 = \frac{2\pi}{a}(\gamma_1-1, 1-\gamma_1, 1+2\gamma_1)$$

$$\underline{b}^2 = \frac{2\pi}{a}(1-\gamma_1, \gamma_1-1, 1+2\gamma_1) \qquad (5.3)$$

$$\underline{b}^3 = \frac{2\pi}{a}(1-\gamma_1, 1-\gamma_1, -1-2\gamma_1)$$

Cas trigonal

$$\varepsilon_{11} = \varepsilon_{22} = \varepsilon_{33} = 0 \qquad (5.4)$$
$$\varepsilon_{12} = \varepsilon_{13} = \varepsilon_{23} = 2\gamma_2$$

les vecteurs de base des réseaux directs et réciproques étant

$$\underline{a}_1 = \frac{a}{2}(2\gamma_2, 1+\gamma_2, 1+\gamma_2)$$
$$\underline{a}_2 = \frac{a}{2}(1+\gamma_2, 2\gamma_2, 1+\gamma_2) \qquad (5.5)$$
$$\underline{a}_3 = \frac{a}{2}(1+\gamma_2, 1+\gamma_2, 2\gamma_2)$$

$$\underline{b}^1 = \frac{2\pi}{a}(-1-2\gamma_2, 1, 1) \qquad (5.6)$$
$$\underline{b}^2 = \frac{2\pi}{a}(1, -1-2\gamma_2, 1)$$
$$\underline{b}^3 = \frac{2\pi}{a}(1, 1, -1-2\gamma_2) .$$

Avec cette paramétrisation de $\underline{\varepsilon}$ et des vecteurs de base, le volume de la cellule primitive n'est conservé qu'au premier ordre en γ_1 ou γ_2. Ce procédé se justifie si l'on ne s'intéresse qu'aux modifications du spectre, et non à des grandeurs liées à celui-ci, comme l'énergie de cohésion ou les modules élastiques.

Les zones de Brillouin correspondant à une valeur différente de zéro de ces deux cisaillements sont représentées sur les figures 2b et 2c, ainsi que les groupes ponctuels de quelques points $\underline{k}$ de haute symétrie. Nous avons conservé dans ce cas la notation BSW (Bouckaert et al., 1936) utilisée pour le réseau non déformé, mais les symboles primés indiquent une réduction de symétrie pour des points de même type. Les domaines irréductibles sont dessinés en trait plein. Ils représentent respectivement 1/16 et 1/12 de la zone de Brillouin totale, ce qui correspond à la réduction du nombre d'éléments de symétrie avec la distorsion. Ces zones se prêtant mal à un calcul de densité d'états, nous avons construit dans chaque cas (en trait brisé

dans la figure 2) un domaine dont le volume est un multiple entier de celui qui correspond aux zones irréductibles. Ce volume est deux et trois fois celui du domaine irréductible pour les distorsions respectivement tétragonale et trigonale. Comme on le voit dans la figure, ces nouveaux domaines sont des prismes droits dont la base est un triangle rectangle. L'intérêt qu'ils présentent réside dans le fait que leur volume peut être entièrement décomposé en microcellules de forme prismatique à base triangulaire ou rectangulaire. Nous reviendrons plus loin sur ce point.

L'hamiltonien que nous allons utiliser sera particulièrement simple, puisque nous négligeons l'hybridation. Il se réduit tout naturellement à l'opérateur H_{dd}, dont les éléments de matrice sont donnés par (3.5), (3.9), (3.10) et la table I. Pour simplifier encore le problème, nous n'avons considéré que les intégrales à deux centres entre un atome donné et ses douze premiers voisins. De plus, nous avons choisi la limite $r_2, r_2' \to 0$, ce qui réduit considérablement l'effort de calcul. Utilisant (4.2) et respectivement (5.1) et (5.5), nous pouvons écrire maintenant les douze vecteurs $\underline{R}$ qui doivent être substitués dans la formule (3.9), par l'intermédiare des intégrales d'énergie de la table I. Nous obtenons, en unités de $\frac{a}{2}$

Cas tétragonal

$$\begin{array}{ll} \pm(0,1+\gamma_1,1-2\gamma_1) & \pm(1+\gamma_1,0,1-2\gamma_1) \\ \pm(1+\gamma_1,1+\gamma_1,0) & \pm(-1-\gamma_1,1+\gamma_1,0) \\ \pm(0,-1-\gamma_1,1-2\gamma_1) & \pm(1+\gamma_1,0,-1+2\gamma_1) \ . \end{array} \qquad (5.7)$$

Cas trigonal

$$\begin{array}{ll} \pm(2\gamma_2,1+\gamma_2,1+\gamma_2) & \pm(1+\gamma_2,2\gamma_2,1+\gamma_2) \\ \pm(1+\gamma_2,1+\gamma_2,2\gamma_2) & \pm(\gamma_2-1,1-\gamma_2,0) \\ \pm(0,\gamma_2-1,1-\gamma_2) & \pm(1-\gamma_2,0,\gamma_2-1) \ . \end{array} \qquad (5.8)$$

Nous voyons immédiatement que les modules correspondant à ces différents vecteurs se répartissent, dans chaque cas, en deux classes. Toujours en unités de $\frac{a}{2}$, nous aurons pour la distorsion tétragonale, au premier ordre en γ_1

$$\begin{aligned} R_1 &= \sqrt{2}\,(1-\gamma_1/2) \qquad (\ 8 \text{ voisins}\ ) \\ R_2 &= \sqrt{2}\,(1+\gamma_1\ ) \qquad (\ 4 \text{ voisins}\ ) \end{aligned} \tag{5.9}$$

et pour la distorsion trigonale

$$\begin{aligned} R_1 &= \sqrt{2}\,(1+\gamma_2\ ) \qquad (\ 6 \text{ voisins}\ ) \\ R_2 &= \sqrt{2}\,(1-\gamma_2\ ) \qquad (\ 6 \text{ voisins}\ )\ . \end{aligned} \tag{5.10}$$

Ainsi, pour une valeur donnée du paramètre de distorsion, il y a dans chaque cas deux types d'intégrales de recouvrement $dd\chi(R)$ ($\chi=\sigma,\pi,\delta$) à calculer, correspondant à R_1 et R_2. Nous utilisons pour cela les formules (32) à (37) de Pettifor (1969). Ensuite, les intégrales d'énergie de Slater et Koster qui apparaissent dans (3.9) sont calculées au premier ordre en γ_i ($i = 1,2$), au moyen de la table I et des formules (5.7) à (5.10). En remplaçant ces intégrales d'énergie dans (3.9), on voit immédiatement qu'il est possible d'appliquer la relation d'invariance (3.19), d'où

$$\{\exp(i\underline{k}.\underline{R})\}\{\gamma\} = \exp(i\underline{k}.\underline{R})\ . \tag{5.11}$$

La dépendance des éléments de matrice vis à vis du paramètre de distorsion n'apparaît donc que par l'intermédiaire des intégrales d'énergie. Nous ne donnerons pas ici les laborieuses expressions finales de ces éléments de matrice. En revanche, nous les écrirons explicitement au chapitre VI, dans le cas d'une distorsion uniaxiale de la structure cc.

Nous définirons l'amplitude de nos cisaillements comme étant la valeur des composantes non diagonales du tenseur

TABLE IV

Paramètres d'entrée du modèle et valeurs des intégrales de recouvrement pour la structure cfc sans distorsion, et avec cisaillement de type tétragonal et trigonal de 0,1 %.

		sans distorsion	distorsion tétragonale	distorsion trigonale
Paramètre du réseau (ua)	a	6,8309		
Energie de résonance (Ryd)	E_d	0,306	0,306	0,306
Largeur de résonance (Ryd)	Γ	0,008	0,008	0,008
Paramètre de coupure	β	0,4	0,4	0,4
Paramètre de distorsion	γ	0,0	0,001	0,0005
Paramètres de bande d (Ryd)	d'_o	0,022	0,022	0,022
	$dd\sigma\ (R_1)$	- 0,02283	- 0,02289	- 0,02289
	$dd\sigma\ (R_2)$		- 0,02272	- 0,02278
	$dd\pi\ (R_1)$	0,01289	0,01293	0,01293
	$dd\pi\ (R_2)$		0,01281	0,01285
	$dd\delta\ (R_1)$	- 0,00205	- 0,00205	- 0,00205
	$dd\delta\ (R_2)$		- 0,00203	- 0,00204

de déformation, dans le système de référence pour lequel les composantes diagonales sont nulles. Dans le cas trigonal, on a déjà le système de référence correct. Dans le cas tétragonal, un changement d'axes est nécessaire. Compte tenu de notre approximation linéaire, nous ne considérerons que des amplitudes de cisaillement de l'ordre de 0,1 à 1 %.

Nous avons utilisé pour ces calculs des paramètres résonnants standards, en fait ceux de Hubbard et Dalton (1968) pour le cuivre, mais en aucune manière nous n'avons cherché a reproduire une structure de bande réelle. Il s'agissait uniquement d'étudier ici, l'influence d'un cisaillement pur sur une structure de bande d typique, dans un réseau cfc. La table IV donne les différents paramètres d'entrée, ainsi que les valeurs des intégrales de recouvrement correspondant à des cisaillements de type tétragonal et trigonal de 0,1 %. Il est essentiel de noter ici que conformément à ce qui a été discuté au paragraphe 3.1, nous supposons que E_d et Γ, pris ensemble, sont de bonnes constantes pour décrire la structure de bande sous distorsion, par rapport à la position E_d de la résonance.

5.2 Cisaillements et singularités de Van Hove

Certaines conclusions générales concernant la nature de la densité d'états peuvent être obtenues par l'étude des singularités caractéristiques qu'elle contient. Mathématiquement, le mécanisme de ces singularités devient plus apparent si l'on écrit (4.13) sous la forme

$$N(E) = \sum_n N_n(E) = \sum_n \frac{2\Omega}{(2\pi)^3} \int_{\varepsilon_n(\underline{k})=E} \frac{dS}{|\nabla \varepsilon_n(\underline{k})|} \qquad (5.12)$$

où dS est un élément d'aire sur la surface $\varepsilon_n(\underline{k}) = E$. Un point $\underline{k}_o$ pour lequel $|\nabla\varepsilon_n(\underline{k})| = 0$ est appelé point critique. Si le développement

$$\varepsilon_n(\underline{k}) = \varepsilon_n(\underline{k}_o) + \sum_{i=1}^{3} \alpha_i (k_i - k_{oi})^2 \qquad (5.13)$$

est valable pour $\underline{k}$ au voisinage de $\underline{k}_o$, le point critique est dit analytique. Van Hove (1953) a montré qu'un tel point produit une singularité de $dN_n(E)/dE$ pour $E = \varepsilon_n(\underline{k}_o)$ alors que $N_n(E)$ reste continu. Le comportement exact de $N_n(E)$ pour E proche de $E_c = \varepsilon_n(\underline{k}_o)$ dépend des signes de α_1, α_2 et α_3. Les quatre cas suivants sont possibles:

(i) α_1, α_2 et α_3 sont tous négatifs. Ceci correspond à un maximum local (M) de la bande d'énergie, et

$$N_n(E) = \begin{cases} C + A\,(E_c - E)^{\frac{1}{2}} + O(E-E_c), & E < E_c \\ C + O(E-E_c), & E > E_c \end{cases} \qquad (5.14)$$

C et A sont des constantes.

(ii) deux membres de l'ensemble des α_i sont négatifs, et le troisième est positif. Ceci correspond à un col (P_1) dans la structure de bande, et

$$N_n(E) = \begin{cases} C + O(E-E_c), & E < E_c \\ C - A\,(E - E_c)^{\frac{1}{2}} + O(E-E_c), & E > E_c \end{cases} \qquad (5.15)$$

(iii) un membre de l'ensemble des α_i est négatif, et les deux autres sont positifs. On a également affaire dans ce cas à un col (P_2) et

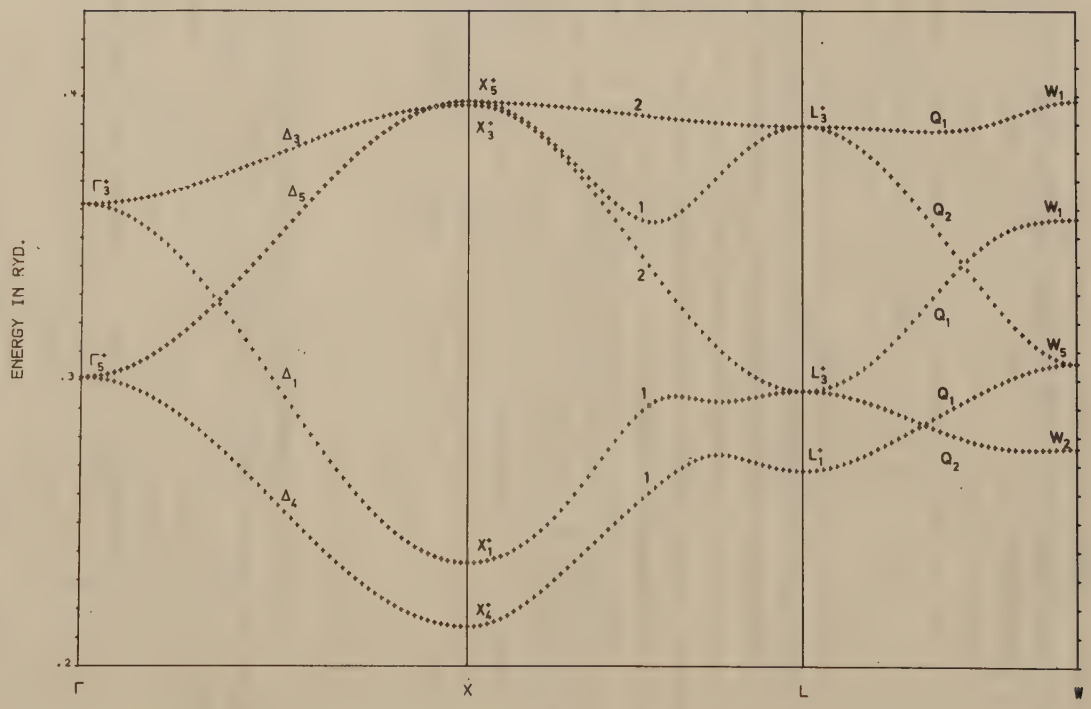


Fig. 6 Structure de bande d typique dans un réseau cfc, sans distorsion, le long du chemin ΓXLW.

$$N_n(E) = \begin{cases} C - A\,(E_c - E)^{\frac{1}{2}} + O(E-E_c), & E < E_c \\ C + O(E-E_c), & E > E_c \end{cases} \qquad (5.16)$$

(iv) α_1, α_2 et α_3 sont tous positifs. Ceci correspond à un minimum local (m) de la bande d'énergie, et

$$N_n(E) = \begin{cases} C + O(E-E_c), & E < E_c \\ C + A\,(E - E_c)^{\frac{1}{2}} + O(E-E_c) & E > E_c \end{cases} \qquad (5.17)$$

Phillips (1956) a montré qu'il existe d'autres types de points, dits points critiques singuliers, pour lesquels le développement ci-dessus de l'énergie en série de Taylor n'est pas possible. Nous n'en parlerons pas ici. Van Hove (1953) et Phillips (1956) ont prouvé enfin, sur la base d'arguments topologiques, qu'un ensemble minimum de points critiques peut être associé à chaque bande d'énergie. Pour des structures de bande compliquées, telles que celles des métaux de transition, le nombre d'éléments de cet ensemble est considérablement élevé. Allan et al. (1968) ont déterminé quelques points critiques importants dans le cas de la structure de bande d des métaux cfc, mais cela ne suffit en aucune manière à expliquer les détails de la densité d'états correspondante.

Dans la figure 8, nous représentons la structure de bande d, sans distorsion du réseau, calculée comme indiqué au paragraphe précédent. Andersen (1970) a montré, au moyen d'un calcul APW relativiste, que la contribution la plus importante de la densité d'états aux hautes énergies provient de la cinquième bande; c'est l'effet combiné de deux points de type col, P_1 sur LX et P_2 sur Q, qui est responsable de la structure du grand pic de densité d'états. En l'absence de couplage spin-orbite, la cinquième et la quatrième bande sont dégénérées en L_3^+, et la singularité P_1 apparaît au point L. Entre 8,2 et

TABLE V

Relations de compatibilité pour les représentations de quelques groupes ponctuels, reliant les structures tétragonale et trigonale à la structure cfc.

structure cfc	dist. tétragonale	dist. trigonal
Γ_3^+ (O_h)	$\Gamma_1^+ + \Gamma_3^+$ (D_{4h})	Γ_3^+ (D_{3d})
Γ_5^+ (O_h)	$\Gamma_4^+ + \Gamma_5^+$ (D_{4h})	$\Gamma_1^+ + \Gamma_3^+$ (D_{3d})
X_5^+ (D_{4h})	X_5^+ (D_{4h})	$X_1^+ + X_2^+$ (C_{2h})
	$X_2^+ + X_4^+$ (D_{2h})	
X_3^+ (D_{4h})	X_3^+ (D_{4h})	X_2^+ (C_{2h})
	X_1^+ (D_{2h})	
X_1^+ (D_{4h})	X_1^+ (D_{4h})	X_1^+ (C_{2h})
	X_1^+ (D_{2h})	
X_4^+ (D_{4h})	X_4^+ (D_{4h})	X_1^+ (C_{2h})
	X_3^+ (D_{2h})	
L_3^+ (D_{3d})	$L_1^+ + L_2^+$ (C_{2h})	L_3^+ (D_{3d})
		$L_1^+ + L_2^+$ (C_{2h})
L_1^+ (D_{3d})	L_1^+ (C_{2h})	L_1^+ (D_{3d})
		L_1^+ (C_{2h})
W_1 (D_{2d})	W_i (D_{2d})	W_1 (C_2)
	W_1 (C_{2v})	
W_5 (D_{2d})	W_5 (D_{2d})	$W_1 + W_2$ (C_2)
	$W_2 + W_4$ (C_{2v})	
W_2 (D_{2d})	W_2 (D_{2d})	W_2 (C_2)
	W_3 (C_{2v})	

9,4 électrons par atome, concentration correspondant aux derniers éléments de transition de la série (Rh, Pd et Ir, Pt), il n'y a pas d'autres singularités de la cinquième bande, et la densité d'états est ailleurs une fonction régulière de l'énergie dans ce domaine (voir figure 11). Lorsqu'un cisaillement est introduit, la symétrie du groupe ponctuel est abaissée, comme nous l'avons déjà signalé. Pour trouver les dégénérescences qui peuvent théoriquement être levées, il suffit de déterminer quelles représentations irréductibles des groupes ponctuels initiaux deviennent réductibles par rapport aux sous-groupes résultant de l'abaissement de la symétrie. Nous indiquons dans la table V les relations de compatibilité pour les représentations de quelques groupes ponctuels, reliant les structures tétragonale et trigonale à la structure cfc. Cette table est le complément de la figure 2. Les conséquences de cet abaissement de symétrie sont montrées dans la figure 7, où les croix (+) représentent la partie XLW de la cinquième bande en l'absence de distorsion (notez le changement de l'échelle). Les carrés (□) et les triangles (Δ) représentent les deux branches non équivalentes (dans la structure tétragonale) X'LW et XLW' pour un cisaillement de type tétragonal de 1 %. Comme dans le cas du couplage spin-orbite, les dégénérescences en L_3^+ sont levées par le cisaillement, mais les points critiques P_1 sont déplacés de manière anisotrope le long de XL ou X'L. La figure 8 montre l'effet du cisaillement de type trigonal, où les losanges (◇), les triangles (Δ) et les carrés (□) représentent les branches non équivalentes XLW et XL'W. L'amplitude de la distorsion est également de 1 %. Pour les deux cisaillements, on constate sur les figures 7 et 8 un déplacement des niveaux d'énergie correspondant aux singularités P_1 et P_2, relativement aux énergies en l'absence de distorsion, comprenant en tout cas une contribution

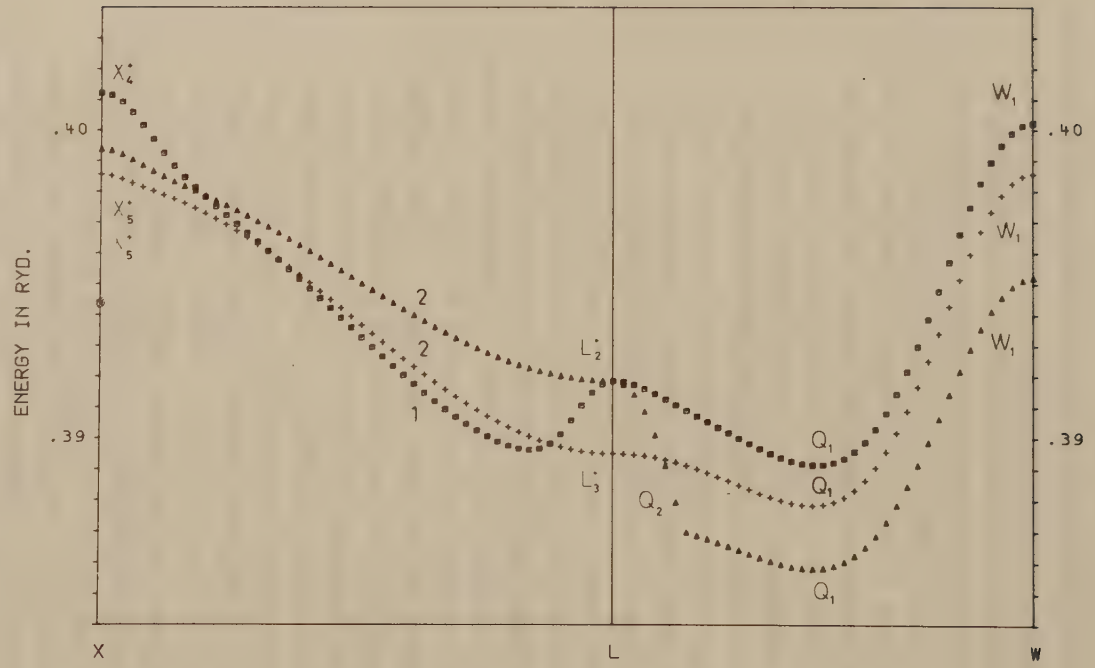


Fig. 7 Cinquième bande d dans un réseau cfc non déformé (croix), et avec cisaillement de type tétragonal de 1 %, le long de deux directions inéquivalentes XLW.

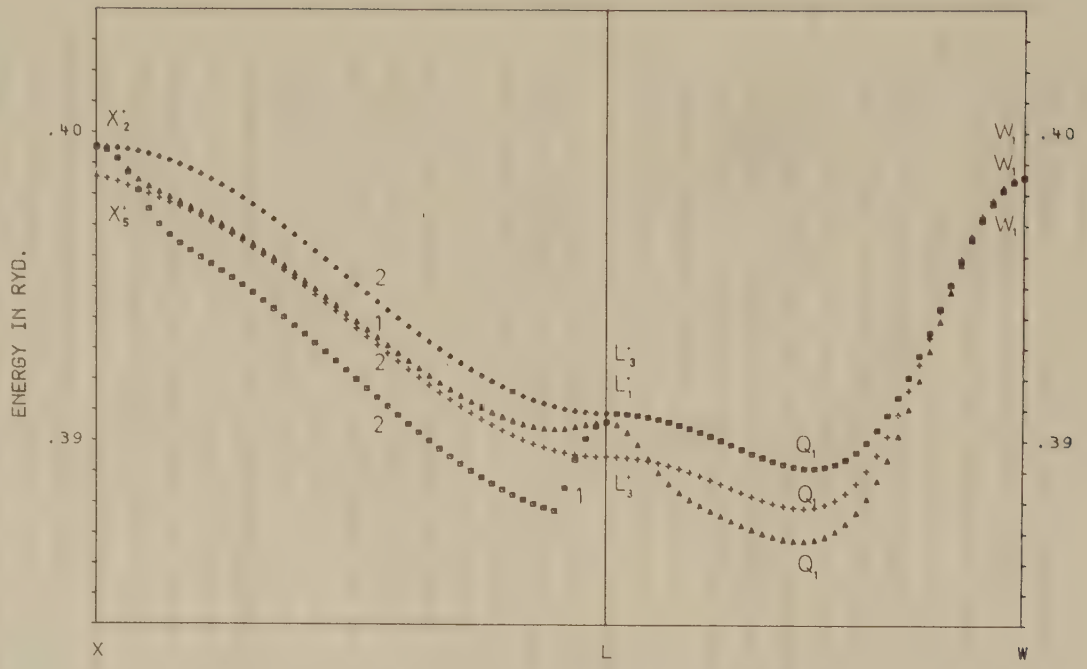


Fig. 8 Cinquième bande d dans un réseau cfc non déformé (croix), et avec un cisaillement de type trigonal de 1 %, le long de trois directions inéquivalentes XLW.

du premier ordre. Les déplacements ne sont cependant pas entièrement reflétés sur les figures 12 et 13, puisque le changement de la densité d'états correspondant aux singularités P_1 et P_2, sous l'effet de la distorsion, peut être au plus du second ordre, comme nous le verrons au paragraphe 5.3.

L'effet des cisaillements au voisinage d'un point critique apparaît de manière évidente sur les figures 9 et 10 qui montrent certaines lignes isoénergétiques de la cinquième bande dans quelques plans de symétrie. Nous constatons que même pour une très petite amplitude de cisaillement de 0,1 %, il y a d'importantes modifications des lignes isoénergétiques dans la région de faibles gradients d'énergie entourant le point critique P_1 (qui se confond avec L en l'absence de couplage spin-orbite).

Dans le contexte d'un modèle de bande rigide, on passe d'un métal comme le Rh au métal voisin de la série, le Pd, en élevant le niveau de Fermi. Ce dernier serait, avec notre modèle, d'environ 0,385 Ryd pour le Rh, et de 0,390 Ryd pour le Pd. Comme le montrent les figures 9 et 10, on passe d'une surface de Fermi fermée à une surface ouverte. Cette transition topologique, qui est liée à l'existence du point critique P_1, coïncide donc avec le passage par de hautes valeurs de la densité d'états au sommet de la bande. Or nous venons de voir que les surfaces isoénergétiques sont très sensibles aux distorsions de cisaillement dans ce domaine d'énergie. On ne peut cependant pas prévoir que le pic de densité d'états correspondant sera lui aussi fortement influencé par une distorsion du réseau, par suite d'effets possibles de compensation. Remarquons encore que l'une des surfaces de Fermi de trous du Pd comporte des sortes de cornes, pointées dans les directions XL. Elles sont bien visibles dans les figures 9 et 10. Comme le gradient

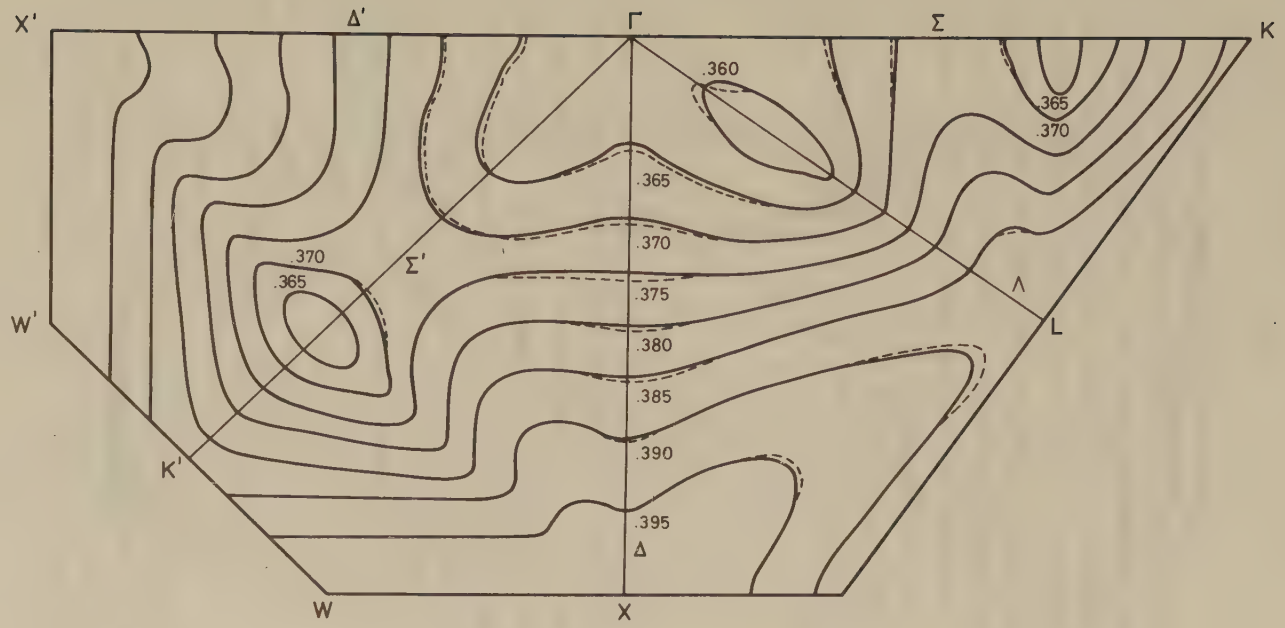


Fig. 9 Lignes isoénergétiques de la cinquième bande d dans un réseau cfc. Les effets d'un cisaillement de type tétragonal de 0,1 % sont représentés en pointillé.

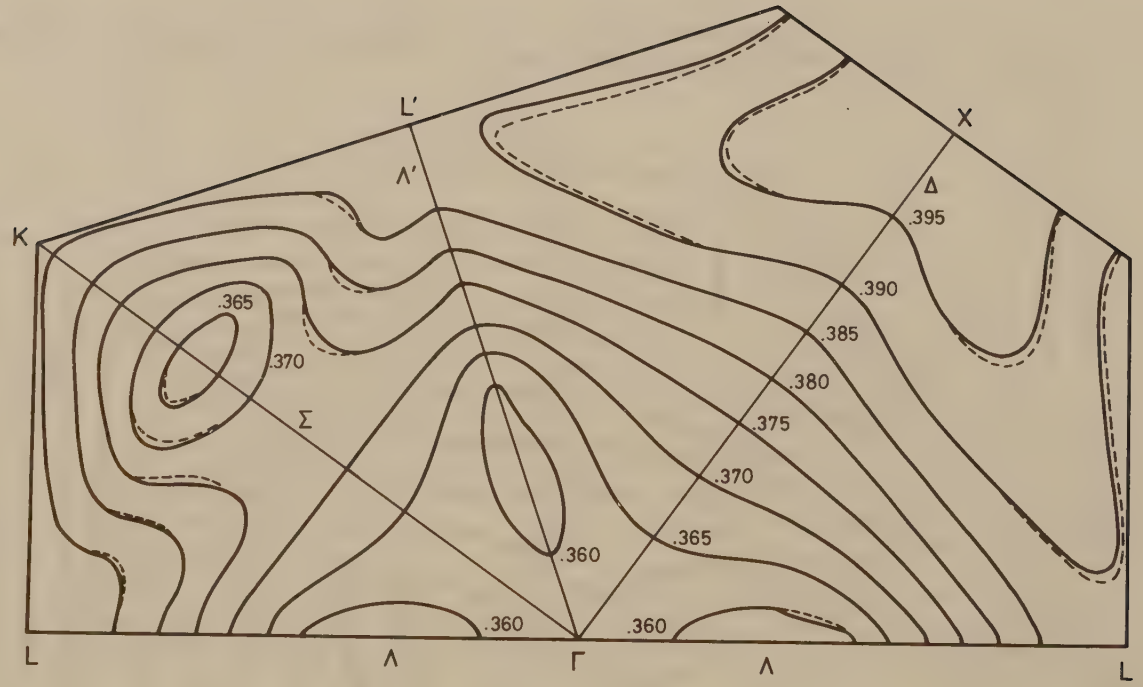


Fig. 10 Lignes isoénergétiques de la cinquième bande d dans un réseau cfc. Les effets d'un cisaillement de type trigonal de 0,1 % sont représentés en pointillé.

d'énergie de la cinquième bande est très faible au voisinage du point L, et que ces cornes contribuent pour une grande part au volume de la surface de Fermi ouverte de trous, des phénomènes de transport, comme par exemple la magnétorésistance, devraient être sensibles de façon très sélective aux distorsions du réseau. De telles expériences sont actuellement en préparation dans notre institut (Weiss, à paraître).

Notons enfin pour conclure ce paragraphe, que des points critiques autres que ceux qui ont été mentionnés sont visibles dans les figures 9 et 10, en particulier le long de Σ.

5.3 Densités d'états

Comme nous l'avons signalé, des effets de la distorsion, bien localisés dans l'espace réciproque, doivent aussi avoir des répercussions sur la structure de la densité d'états. Comme introduction à ce paragraphe où nous présenterons avant tout des calculs numériques, nous allons discuter plus généralement, en suivant Waeber et Averbuch (1976), la dépendance de la densité d'états relativement à un paramètre de distorsion, et quelques conséquences qui en découlent. La densité d'états peut s'écrire sous la forme

$$N_{\{\varepsilon(H)\}}(E) = \sum_n \frac{2\Omega}{(2\pi)^3} \int_{ZB} \delta(E - \varepsilon_n(\underline{k})) \, d^3k \quad . \qquad (5.18)$$

Comme indiqué, cette grandeur est une fonctionnelle de l'hamiltonien H. La dépendance de ce dernier par rapport au paramètre de distorsion γ, $H(\underline{k}) = H(\underline{k}_\gamma, \gamma)$, a pour conséquence immédiate que $\varepsilon_n(\underline{k}) = \varepsilon_n(\underline{k}_\gamma, \gamma)$ et ZB (γ). La relation (3.20) permet d'expri-

mer le vecteur d'onde $\underline{k}_\gamma$ en fonction de sa valeur pour $\gamma = 0$

$$\underline{k}_\gamma = \underline{k}_\gamma(\underline{k}) = \underline{k} + \gamma\, \underline{q}^{(1)}(\underline{k}) + \ldots \quad . \tag{5.19}$$

Le problème consiste maintenant à formuler, de la manière la plus commode pour un calcul numérique, la dépendance de γ de la densité d'états $N_\gamma(E)$. Notons qu'il existe deux expressions équivalentes de cette densité d'états

$$N_\gamma(E) = \sum_n \frac{2\,\Omega}{(2\pi)^3} \int_{ZB(\gamma)} \delta(\, E - \varepsilon_n(\underline{k}', \gamma)\,)\, d^3k' \tag{5.20}$$

ou

$$N_\gamma(E) = \sum_n \frac{2\,\Omega}{(2\pi)^3} \int_{ZB(0)} \delta(\, E - \varepsilon_n(\underline{k}_\gamma(\underline{k}), \gamma)\,)\, d^3k \quad . \tag{5.21}$$

Le volume étant conservé dans un cisaillement, on a Ω = cte. Dans (5.20), qui est la formulation naturelle de $N_\gamma(E)$, le vecteur d'onde est considéré au sens habituel d'une variable d'intégration, et peut donc être dénommé arbitrairement $\underline{k}'$. En tant que variable muette, sa dépendance de γ est indifférente, mais les limites du domaine d'intégration, soit le domaine irréductible de la zone de Brillouin, sont fonctions du paramètre de distorsion. Dans (5.21) par contre, le vecteur d'onde doit être interprété en plus comme une sorte d'indice: la variable d'intégration est le vecteur $\underline{k}$ du réseau non déformé; tous les points du domaine d'intégration déformé, y compris ses limites, sont définis par la relation (5.19) entre $\underline{k}$ et $\underline{k}_\gamma$.

Si l'on s'occupe également de la dérivée à l'équilibre de la densité d'états par rapport à γ(c.à.d. $dN/d\gamma\big|_{\gamma=0}$), alors la seconde expression (5.21) peut être avantageuse, car elle ne comporte pas de contribution provenant de la dérivée des

limites d'intégration. Dans notre cas, comme nous ne considérons que les densités d'états pour une valeur fixée de γ et non leurs dérivées, les deux expressions (5.20) et (5.21) se réduisent à une formulation identique au niveau du calcul numérique.

A température nulle, le nombre d'électrons n par cellule unité est donné par

$$n = \int_{0}^{E_F} N_\gamma(E)\, dE \quad . \tag{5.22}$$

Remarquons que n est toujours indépendant de la distorsion, et que nous avons donc à imposer la condition suivante

$$\frac{dn}{d\gamma} = 0 \quad . \tag{5.23}$$

Il en découle, en toute généralité que

$$E_F = E_F(\gamma) \quad . \tag{5.24}$$

Utilisant la thermodynamique d'un gaz d'électrons, Peter et al. (1974) montrent que $dE_F/d\gamma\big|_{\gamma=0}=0$ si γ décrit un cisaillement pur. Waeber et Averbuch (1976) généralisent ce résultat en démontrant que pour toute fonction scalaire $f(\gamma)$, on a, dans le cas de la symétrie cubique

$$\left.\frac{df}{d\gamma}\right|_{\gamma=0} = \left.\frac{df}{d(-\gamma)}\right|_{\gamma=0} = -\left.\frac{df}{d\gamma}\right|_{\gamma=0} \tag{5.25}$$

ce qui entraîne

$$\left.\frac{df}{d\gamma}\right|_{\gamma=0} = 0 \quad . \tag{5.26}$$

Cette dernière relation est vraie en particulier pour l'énergie de Fermi $E_F(\gamma)$, mais également pour la densité d'états $N_\gamma(E)$. En d'autres termes, nous avons les développements suivants

$$E_F(\gamma) = E_F(0) + \tfrac{1}{2} \left.\frac{d^2 E_F}{d\gamma^2}\right|_{\gamma=0} \gamma^2 + \ldots \quad , \tag{5.27a}$$

$$N_\gamma(E) = N(E) + \tfrac{1}{2} \left.\frac{d^2 N(E)}{d\gamma^2}\right|_{\gamma=0} \gamma^2 + \ldots \quad . \tag{5.27b}$$

Ainsi toutes les variations du niveau de Fermi et de la densité d'états dues à une déformation de cisaillement sont au moins de l'ordre γ^2 (c.à.d. $\sim 10^{-6}$ avec $\gamma \sim 0{,}1$ %). Une conséquence immédiate de ces deux dernières relations est qu'un calcul de densité d'états sous distorsion requiert une méthode numérique beaucoup plus précise que celle utilisée au chapitre 4. Nous avons opté pour la méthode analytique linéaire de Gilat et Raubenheimer (1966). Elle est basée sur une technique d'intégration exacte utilisant une approximation linéaire et locale de la structure énergétique à l'intérieur de petites cellules du domaine irréductible. Une brève description de la méthode est donnée dans l'appendice B. Primitivement conçue pour le cas cubique, la méthode a été étendue aux structures hexagonale, tétragonale et trigonale. Au prix d'une certaine redondance dans le travail de calcul, due à l'emploi d'un volume d'intégration plus grand que celui du domaine irréductible, il est possible d'utiliser pour ces trois structures uniquement des microcellules de forme prismatique rectangulaire et triangulaire. Nous avons déjà signalé ce point au paragraphe 5.1. Les zones effectives sont représentées dans la figure 2. On obtient ces prismes à partir des combinaisons suivantes de vecteurs de base

Cas tétragonal

$$\begin{aligned} \underline{c}^1 &= \underline{b}^2 + \underline{b}^3 = \frac{2\pi}{a}(2-2\gamma_1, 0, 0) \\ \underline{c}^2 &= \underline{b}^1 + \underline{b}^3 = \frac{2\pi}{a}(0, 2-2\gamma_1, 0) \\ \underline{c}^3 &= \underline{b}^1 + \underline{b}^2 = \frac{2\pi}{a}(0, 0, 2+4\gamma_1) \quad . \end{aligned} \tag{5.28}$$

Cas trigonal

$$\begin{aligned} \underline{c}^1 &= \underline{b}^2 - \underline{b}^3 = \frac{2\pi}{a}(0, -2-2\gamma_2, 2+2\gamma_2) \\ \underline{c}^2 &= \underline{b}^2 - \underline{b}^1 = \frac{2\pi}{a}(2+2\gamma_2, -2-2\gamma_2, 0) \\ \underline{c}^3 &= \underline{b}^1 + \underline{b}^2 + \underline{b}^3 = \frac{2\pi}{a}(1-2\gamma_2, 1-2\gamma_2, 1-2\gamma_2) \quad . \end{aligned} \tag{5.29}$$

Dans les deux cas, la distance à l'origine des plans médiateurs de $\underline{c}^1$ et $\underline{c}^3$ définit respectivement le grand côté du triangle rectangle de la base et la hauteur du prisme, tandis que le demi-angle formé par $\underline{c}^1$ et $\underline{c}^2$ définit l'angle entre le grand côté et l'hypoténuse de la base. Etant donné ce domaine d'intégration, nous avons pu adapter sans difficultés le programme OR GHX de Raubenheimer et Gilat (1967, 1968), que ces auteurs ont mis à notre disposition. Les densités d'états ont été calculées dans le domaine d'énergie s'étendant de 0,18 Ryd à 0,42 Ryd, avec un pas de 0,00025 Ryd. Ceci nous donne une résolution N_E de 960. Le nombre N_k de microcellules est de 13050 dans le cas tétragonal, et de 24990 dans le cas trigonal. Comme toujours, avec un tel problème d'intégration dans l'espace réciproque, l'analyse d'erreurs est une chose délicate. Gilat (1972) discute longuement ces questions et établit des formules semi-empiriques qui permettent de comparer la résolution et la précision des différentes méthodes disponibles. Ces formules font intervenir en particulier le nombre de points ou de microcellules utilisées, ainsi que

le nombre de bandes; toutefois il y a d'autres facteurs qui jouent un rôle, dont il est plus difficile de tenir compte, comme par exemple la complexité de la structure de bande et les singularités qui lui sont associées. La table I de Gilat (1972) résume les formules les plus utiles. Nous en tirons en particulier la résolution optimale, c'est à dire la meilleure résolution que l'on peut obtenir, compte tenu de la méthode de calcul, du nombre de microcellules et de bandes utilisés. Nous trouvons pour nos deux calculs une résolution optimale d'environ 1300. Notre résolution effective de 960 étant inférieure à la résolution optimale, nous sommes certainement à l'abri des effets de bruit et de fluctuations numériques qui peuvent entacher un histogramme de densité d'états. Suivant toujours les arguments de Gilat, nous pouvons estimer l'erreur relative inférieure à 0,1 %, sauf au voisinage d'énergies correspondant à des points critiques, où cette erreur est plus élevée, et doit être de l'ordre de 1 %.

La figure 11 représente la courbe de densité d'états d purs, sans distorsion, en fonction du nombre d'électrons par atome. Nous avons indiqué quelques points critiques importants de la cinquième bande. Notons en particulier les pics associés à Γ_3^+, P_1 et P_2. Les effets d'un petit cisaillement de 0,1 %, de type tétragonal apparaissent, encadrés, sur la figure 12. On constate que des petites modifications de la densité d'états ne se présentent que dans le voisinage de singularités. Notons par exemple le dédoublement du pic associé à Γ_3^+. En effet, comme nous le voyons dans la table V, la représentation Γ_3^+, bien qu'irréductible dans O_h, devient réductible par rapport au sous-groupe D_{4h}. Remarquons encore l'élargissement et l'abaissement du grand pic entre 9 et 10 électrons par atome, ainsi que les changements de densité

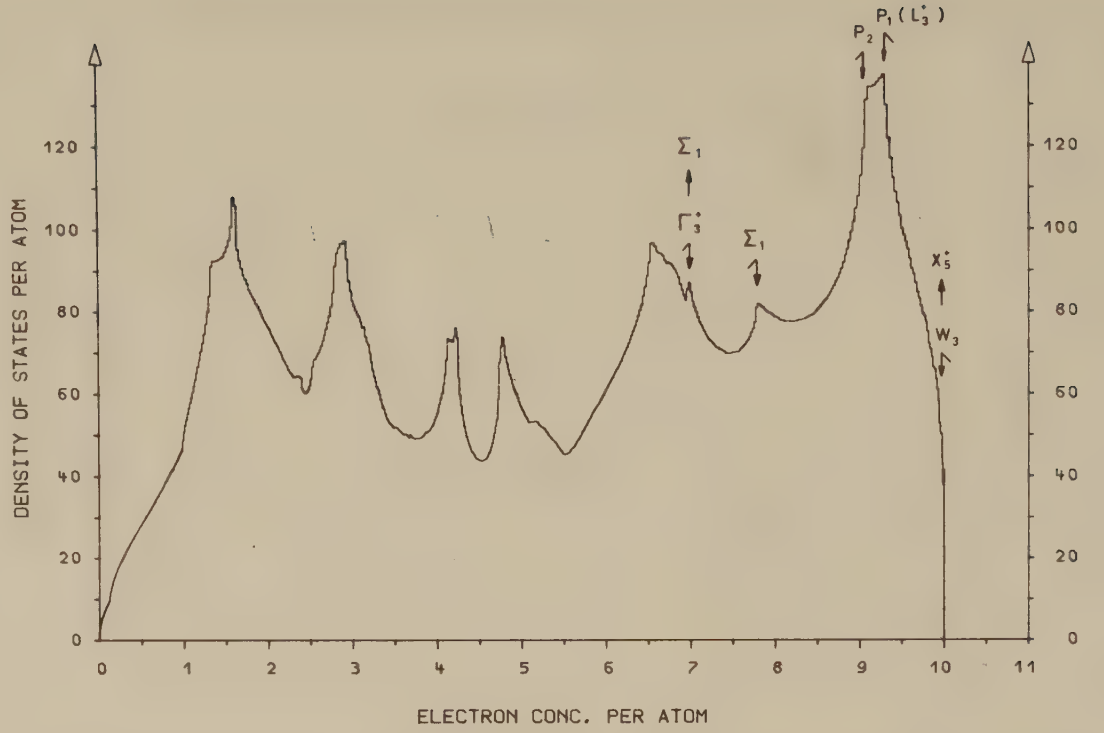


Fig. 11 Densité d'états d typique, dans un réseau cfc sans distorsion. Quelques singularités discutées dans le texte sont indiquées.

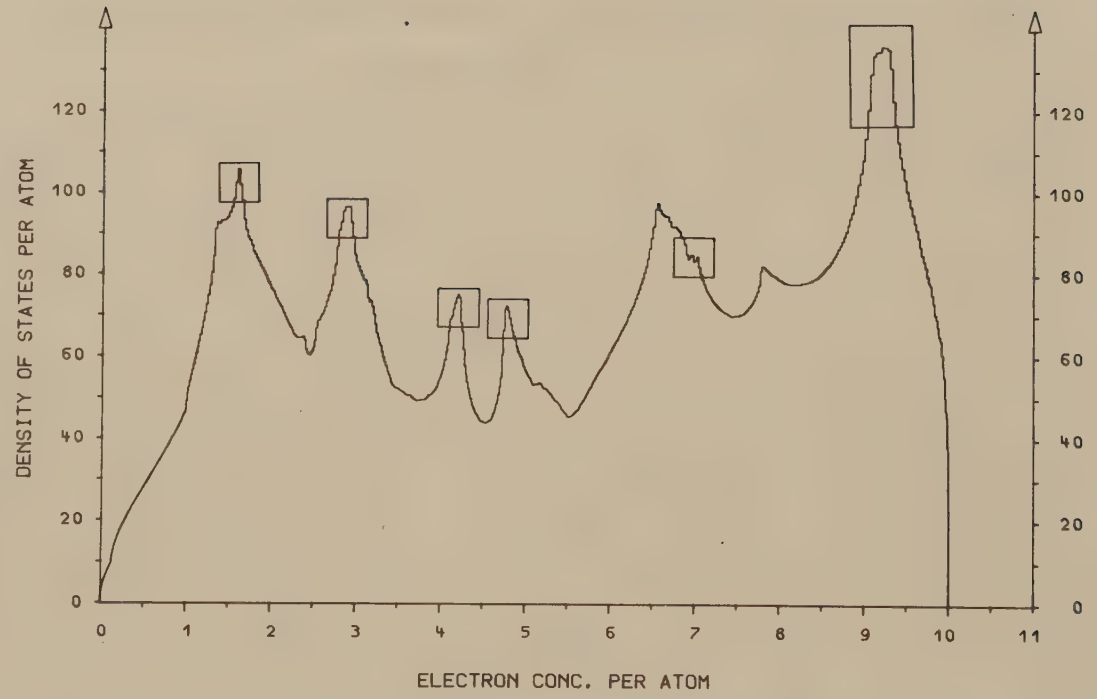


Fig. 12 Densité d'états d dans un réseau cfc avec cisaillement de type tétragonal de 0,1 %. Les régions sensibles à la distorsion, au second ordre, sont encadrées.

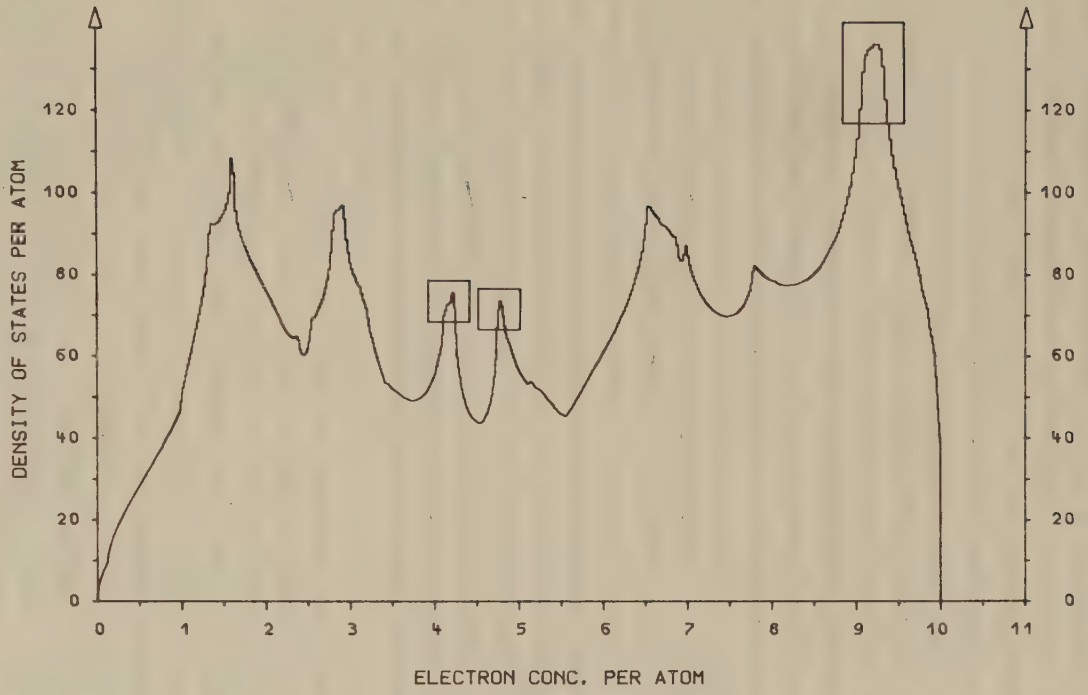


Fig. 13 Densité d'états d dans un réseau cfc avec cisaillement de type trigonal de 0,1 %. Les régions sensibles à la distorsion, au second ordre, sont encadrées.

d'états dans cette région, qui sont de l'ordre de 2 % pour une distorsion de 0,1 %. Les mêmes remarques sont valables dans le cas d'un cisaillement de type trigonal (figure 13), en ce qui concerne le grand pic de densité d'états. Notons encore que la représentation bidimensionnelle Γ_3^+ de O_h n'est plus réductible par rapport à D_{3d}, comme on le constate dans la table V. Il en résulte que le petit pic associé à Γ_3^+ n'est pas affecté par la distorsion de type trigonal.

Nous constatons enfin, pour les deux cisaillements, aux fluctuations numériques près, que la densité d'états est insensible à une faible distorsion dans les domaines d'énergie qui ne contiennent pas de singularités. Ce résultat est en accord avec la formule (5.27b) qui nous indique que la densité d'états ne varie qu'au second ordre en ce qui concerne le paramètre de distorsion. L'étroitesse des domaines d'énergie où cette variation est effectivement calculable, soit le voisinage de points critiques, doit nous mettre en garde contre la tentation d'obtenir ce terme de second ordre par dérivation numérique. Sur la base des calculs présentés dans ce paragraphe, il ne nous est pas possible de déterminer quantitativement lequels des deux cisaillements a, par exemple, le plus grand effet sur le pic de densité d'états. La seule conclusion que nous pouvons raisonnablement tirer est que la distorsion modifie principalement la topologie des régions de bas gradient d'énergie liés aux points critiques, avec pour conséquence un faible élargissement au second ordre des pics de densité d'états correspondants. La mesure de la susceptibilité magnétique statique du Pd et d'autres métaux de transition sous cisaillements est peut être l'un des moyens les plus directs d'accéder aux dérivées de la densité d'états au voisinage du niveau de Fermi. Malheureusement ces expériences présentent des difficultés techniques considérables, et à ce jour,

seules des mesures sous compression hydrostatique pure ont été effectuées par Dekhtyar et al. (1971). En principe, la dérivée à l'équilibre de la susceptibilité magnétique par rapport à un paramètre de cisaillement devrait s'obtenir indirectement à partir de mesures de magnétostriction statique. Des expériences très complètes concernant le Pd et ses alliages ont été effectuées par Ortelli (1976). L'interprétation est cependant loin d'être limpide, en raison sans doute de malentendus conceptuels. Une théorie unifiée des contributions électroniques aux magnétostrictions directes et inverses n'existe pas encore. Une bonne revue, théorique et expérimentale, des effets de pression sur la densité d'états des métaux de transition a été publiée récemment par Svechkarev et Panfilov (1974).

Signalons enfin les travaux de Willens et al. (1969) relatifs à la modulation des spectres d'émission X du cuivre et du nickel au moyen d'une déformation élastique périodique. Bien que cette technique soit délicate du point de vue de l'interprétation, elle devrait cependant fournir des informations utiles concernant les potentiels de déformation (Waeber, communication privée) ainsi que les emplacements de points critiques dans la structure de bande.

CHAPITRE VI. SURFACE DE FERMI DU MOLYBDENE SOUS L'EFFET D'UNE DISTORSION UNIAXIALE

6.1 Généralités

Pour élaborer une théorie détaillée de la cohésion dans les métaux de transition, il est nécessaire de connaître, expérimentalement et théoriquement, le comportement du spectre sous l'effet d'une distorsion du réseau. Cette information est aussi utile, comme nous l'avons déjà signalé au chapitre précédent, pour comprendre l'influence d'une distorsion sur une grandeur physique comme la susceptibilité magnétique, ou les constantes élastiques. En effet, le comportement sous tension élastique, à température nulle, de la susceptibilité est dans certains cas entièrement déterminé par la distorsion de feuillets particuliers de la surface de Fermi: pour le zinc par exemple, Griessen et Ott (1972) ont montré que le diamagnétisme et le paramagnétisme des électrons de conduction ne dépend en fait que de minuscules "aiguilles" électroniques, de la surface de Fermi. Cet exemple montre qu'il est très intéressant de connaître en détail, c'est à dire localement, l'influence d'une distorsion du réseau sur la surface de Fermi.

La structure de bande et la surface de Fermi du molybdène ont été étudiées entre autres par Hoekstra et Stanford (1973), Iverson et Hodges (1973), Koelling et al. (1974), Ketterson et al. (1975). Ces travaux théoriques et expérimentaux font donc du molybdène un bon candidat pour une étude de dépendance de distorsion. Parmi les métaux de structure cc qui ont une surface de Fermi semblable à celle du molybdène, comme le chrome, le tungstène ou le fer, le molybdène semble être le cas le plus simple, en ce sens qu'on y trouve ni ordre magnéti-

que, ni effets relativistes importants. Les structures de bande du vanadium, du niobium et du tantale sont aussi très semblables à celle du molybdène: mais leurs surfaces de Fermi ne possèdent cependant pas les petites poches d'électrons (lentilles) à fort caractère d, qui se prêtent bien, du point de vue expérimental, à l'étude d'orbites extrémales sous distorsion uniaxiale.

Notons encore une fois le grand intérêt que représente, pour le théoricien également, une telle étude: la dépendance en distorsion d'une grandeur locale, comme une aire extrémale de la surface de Fermi, permet un test détaillé des différents paramètres qui interviennent dans le calcul de structure de bande utilisé. Pour les métaux simples l'aluminium, l'indium, le zinc et le magnésium par exemple, Griessen et Sorbello (1972, 1974) ont montré ce qui suit: les valeurs expérimentales de A et (1/A) (dA/dσ), où A est l'aire d'une orbite extrémale et σ une tension uniaxiale, permettent de déterminer, dans l'approximation locale, les éléments matriciels du facteur de forme et leur dérivée par rapport au module des vecteurs du réseau réciproque. Ces valeurs expérimentales donnent le meilleur accord avec les valeurs obtenues au moyen du modèle de Heine-Abarenkov-Animalu.

Utilisant la notion de fonction d'onde à composantes multiples introduite par Waeber et Shively (1973) il serait possible en un certain sens de généraliser ces concepts de pseudopotentiel pour traiter les métaux de transition de même manière que les métaux simples. Malheureusement nous attendons toujours une application pratique du schéma de pseudopotentiel étendu. Pour l'instant, une démarche assez semblable à celle de Griessen et al. (1974), et de plus applicable aux métaux de transition, consiste à utiliser KKR. On considère dans ce cas les déphasages η_ℓ, ainsi que leurs dérivées par rapport à la

distorsion, comme des paramètres ajustables, que l'on introduit dans les expressions des aires extrémales et de leurs dérivées. Cette méthode a été utilisée par Shaw et al. (1972) pour les métaux nobles sous compression hydrostatique.

Quelle que soit la méthode utilisée (pseudopotentiel ou KKR), l'étape suivante consiste à mettre les valeurs expérimentales de ces paramètres et de leurs dérivées en relation avec le modèle du potentiel cristallin. Ce dernier intervient par exemple dans le calcul de l'énergie de cohésion ou des constantes élastiques.

En ce qui nous concerne, nous nous contenterons de la première étape. Nous ne chercherons pas à obtenir la dépendance sous l'effet d'une distorsion des paramètres résonnants E_d et Γ de notre hamiltonien modèle, comme il serait possible de le faire en s'inspirant de la méthode décrite ci-dessus(voir cependant appendice C). Nous chercherons à vérifier la validité du résultat de Pettifor (1970) selon lequel

$$\frac{\Gamma(\gamma)}{\kappa_d(\gamma) j_2^2\{\kappa_d(\gamma) r_1\}} \simeq \text{const} \quad . \tag{6.1}$$

A cet effet, nous allons comparer les prédictions de notre modèle avec les résultats expérimentaux de Griessen concernant le comportement des lentilles électroniques du molybdène en fonction d'une distorsion uniaxiale. Après une brève revue de la méthode expérimentale et des résultats, nous présenterons trois calculs différents. Le premier a été décrit par Posternak et al. (1975), et fait appel à une dérivation numérique des aires extrémales par rapport au paramètre de distorsion. Dans le second, nous effectuons analytiquement la dérivation du spectre au moyen de la méthode présentée dans le paragraphe 2.6. Dans le troisième calcul enfin, nous séparons la contribution due à l'hybridation grâce au dévelop-

pement en perturbation donné au paragraphe 2.5.

6.2 Méthode expérimentale et résultats

La dépendance, lors d'une distorsion uniaxiale d'orbites extrémales, de la surface de Fermi peut être déterminée au moyen de deux méthodes principales, décrites en détail par Griessen (1973).

(i) La méthode "directe", où un effet quantique oscillatoire, comme l'effet de Haas-van Alphen, est mesuré en fonction de la tension uniaxiale appliquée.

(ii) La méthode "combinée", où les amplitudes de deux effets oscillatoires différents sont mesurées simultanément sur le même échantillon.

Griessen a utilisé cette deuxième méthode qui est basée sur la théorie de Lifshitz-Kosevich (1956) concernant un gaz d'électrons dans un champ magnétique. L'énergie libre de Gibbs peut être écrite symboliquement

$$G = g(A, \partial^2 A/\partial k_H^2, m^*, T_d, T, H) \cos\phi \qquad (6.2)$$

où

$$\phi = \frac{\hbar A}{eB} \qquad (6.3)$$

H est le champ magnétique, T est la température, T_d est la température de Dingle qui est une mesure du temps de relaxation des électrons, m^* est la masse effective de l'électron, k_H est la composante de $\underline{k}$ parallèle à la direction du champ magnétique. A est l'aire d'une orbite extrémale normale à la direction du champ. On peut montrer que l'approximation qui consiste à négliger par rapport aux dérivées de la fonction oscillatoire celles de l'amplitude g est généralement valable.

On obtient pour la déformation oscillatoire ε_i dans la direction i

$$\varepsilon_i = -\frac{\partial G}{\partial \sigma_i} \simeq g\phi \frac{d\ell nA}{d\sigma_i} \sin\phi \quad . \tag{6.4}$$

σ_i est la tension uniaxiale associée à ε_i. Le moment τ_j par unité de volume mesuré sur l'axe parallèle à la direction j, et agissant sur l'échantillon dans le champ magnétique, est donné par

$$\tau_j = \frac{\partial G}{\partial \psi_j} \simeq -g\phi \frac{d\ell nA}{d\psi_j} \sin\phi \quad . \tag{6.5}$$

L'angle ψ_j est mesuré dans un plan perpendiculaire à la direction j.

Pour déterminer comment A dépend d'une distorsion de la surface de Fermi, on considère le rapport des deux quantités (6.4) et (6.5), et on obtient

$$\frac{d\ell nA}{d\sigma_i} = -\left(\frac{\varepsilon_i}{\tau_j}\right) \frac{d\ell nA}{d\psi_j} \quad . \tag{6.6}$$

Dans les expériences de Griessen, les directions i et j sont identiques, et correspondent à la direction (001) du réseau cristallin. L'angle ψ_j mesure l'orientation du champ magnétique dans le plan (001).

Les limitations de la méthode, ainsi qu'une description de l'appareillage et de ses caractéristiques sont données par Griessen (1973, 1974). Pour tout ce qui concerne les détails techniques et le dépouillement des mesures pour le molybdène, nous renvoyons le lecteur à l'article de Posternak et al.(1975), la partie expérimentale du travail ayant été entièrement effectuée par le groupe de l'ETHZ.

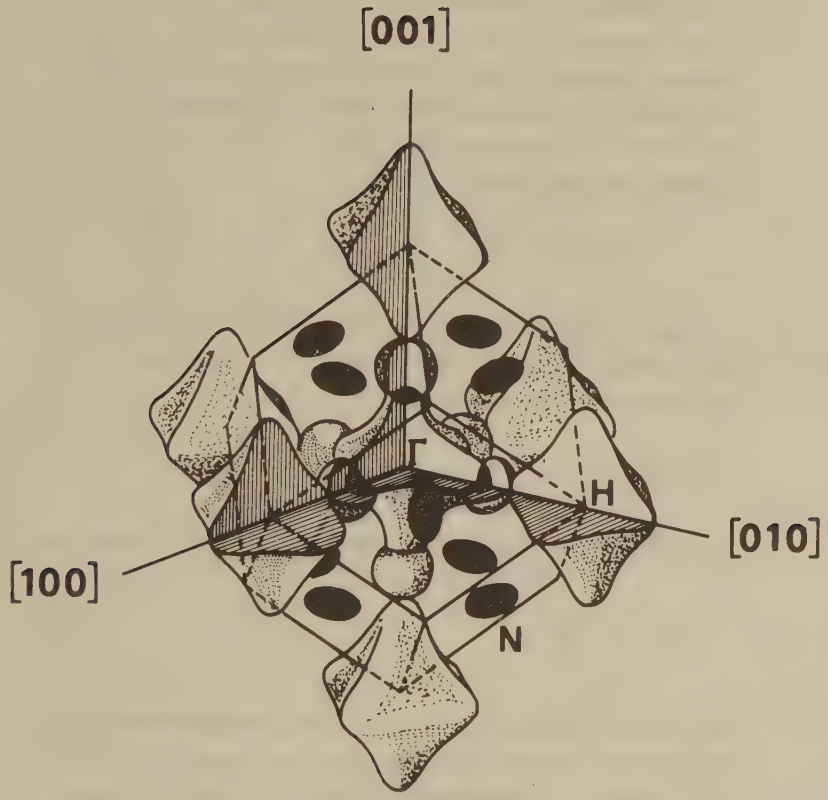


Fig. 14 Surface de Fermi du molybdène. Le premier octant a été supprimé, de manière à montrer les lentilles électroniques (voir également figure C1).

Sur la figure 14, nous montrons la surface de Fermi du molybdène. Nous nous sommes donc limités à l'étude des lentilles électroniques de la cinquième bande. Ces lentilles se trouvent sur les axes ΓH et correspondent à l'intersection des boules et de l'octaèdre central. De très bonnes mesures des aires extrémales associées à cette surface de Fermi ont été publiées par Hoekstra et Stanford (1973). Retenons simplement ici la valeur de l'aire considérée pour notre calcul (par exemple la lentille sur {001} avec H // {100})

$$A = 1{,}39 \quad (10^{-2} \text{ ua}) \quad . \tag{6.7}$$

Du travail de Sparlin et Marcus (1966), nous tirons encore la masse effective cyclotronique (normalisée à la masse de l'électron libre) associée à cette aire

$$m^* \simeq 0{,}35 \quad . \tag{6.8}$$

On sait que l'expression de la masse effective est donnée par

$$m^* = \frac{1}{\pi} \left.\frac{\partial A}{\partial E}\right|_{E_F} \quad . \tag{6.9}$$

Les dérivées expérimentales (1/A) ∂A/∂σ sont rassemblées dans la table VI, ainsi que la valeur sous compression hydrostatique obtenue par Svechkarev et Pluzhnikov (1973). L'accord des valeurs expérimentales est relativement bon, puisque la somme des trois valeurs uniaxiales qui vaut $-1{,}1 \cdot 10^{-6}$ bar^{-1} est approximativement égale à la valeur hydrostatique de $-1{,}47 \cdot 10^{-6}$ bar^{-1}. A part la grande anisotropie de (1/A) dA/dσ, il est intéressant de noter que cette dernière quantité n'est pas sensible à la direction du champ magnétique, dans le cas des

TABLE VI

Valeurs expérimentales et théoriques de la dépendance des lentilles électroniques à l'égard de la distorsion. Les valeurs calculées ont été obtenues au moyen de la méthode décrite au paragraphe 6.3, en posant $dE_F/d\sigma = -1{,}5.10^{-8}$ Ryd bar^{-1}.
Le résultat expérimental pour $\sigma = -p$ est tiré de Svechkarev et Pluzhnikov (1973).

Lentille	H	$\sigma_{hk\ell}$	$(1/A)dA/d\sigma\|_{exp}$ ($10^{-6}bar^{-1}$)	$(1/A)dA/d\sigma\|_{th}$ ($10^{-6}bar^{-1}$)
001	100	σ_{001}	- 1,2 ± 0,2	- 1,5 ± 0,1
010	100	σ_{001}	0,05± 0,05	0,1 ± 0,1
010	001	σ_{001}	0,06± 0,01	0,0 ± 0,1
001	100	- p	- 1,47± 0,15	- 1,4 ± 0,1

lentilles situées dans le plan perpendiculaire à l'axe de distorsion. Ceci suggère que la dépendance des lentilles à l'égard de la distorsion est localement presque isotrope, et cette propriété pourrait être la conséquence de la faible extension spatiale de ces lentilles dans l'espace réciproque.

6.3 Calcul numérique des dérivées des aires extrémales

Dans leur discussion relative aux effets de pression sur la surface de Fermi du molybdène, Svechkarev et Pluzhnikov (1973) considèrent que les bandes d'énergie qui définissent les lentilles ont une symétrie de type purement d. En fait, cette affirmation n'est strictement correcte que pour les deux points situés sur l'axe Δ. Nous allons démontrer que l'hybridation joue un rôle très important dans un calcul de dérivée d'aire extrémale par rapport à une distorsion uniaxiale, même si les orbites considérées appartiennent à une partie de la surface de Fermi à caractère essentiellement d. Nous effectuerons donc dans ce paragraphe deux calculs distincts: dans l'un nous négligerons les opérateurs H_{sd} et H_{ds} de l'hamiltonien défini dans (2.21); par contre nous en tiendrons compte dans l'autre.

Un calcul précis de dérivation numérique des aires exige un très grand nombre de résolutions consécutives de l'équation séculaire. Il est donc particulièrement avantageux dans ce cas d'utiliser la forme réduite (2.28) de l'équation séculaire, plutôt que la forme (2.21). Comme nous l'avons vu, la réduction de l'équation séculaire dans $\mathcal{H}_d$ fait apparaître une dépendance fortuite concernant l'énergie, mais qui est sans conséquence dans un calcul relatif à la surface de Fermi, pour lequel E est posé égal à E_F.

La dépendance de la distorsion: Nous supposons une distorsion uniaxiale appliquée selon la direction {001}, et les calculs sont effectués en fonction du rapport axial $\rho = a/c$, où a et c sont respectivement les paramètres du réseau dans le plan transverse {001} et dans la direction longitudinale {001}. Le paramètre a est naturellement une fonction implicite de ρ et s'exprime en termes des constantes élastiques c_{11} et c_{12} par la relation

$$a/a_o = 1 + (\rho-1)\, c_{12}/(c_{11} + 2c_{12}) \qquad (6.10)$$

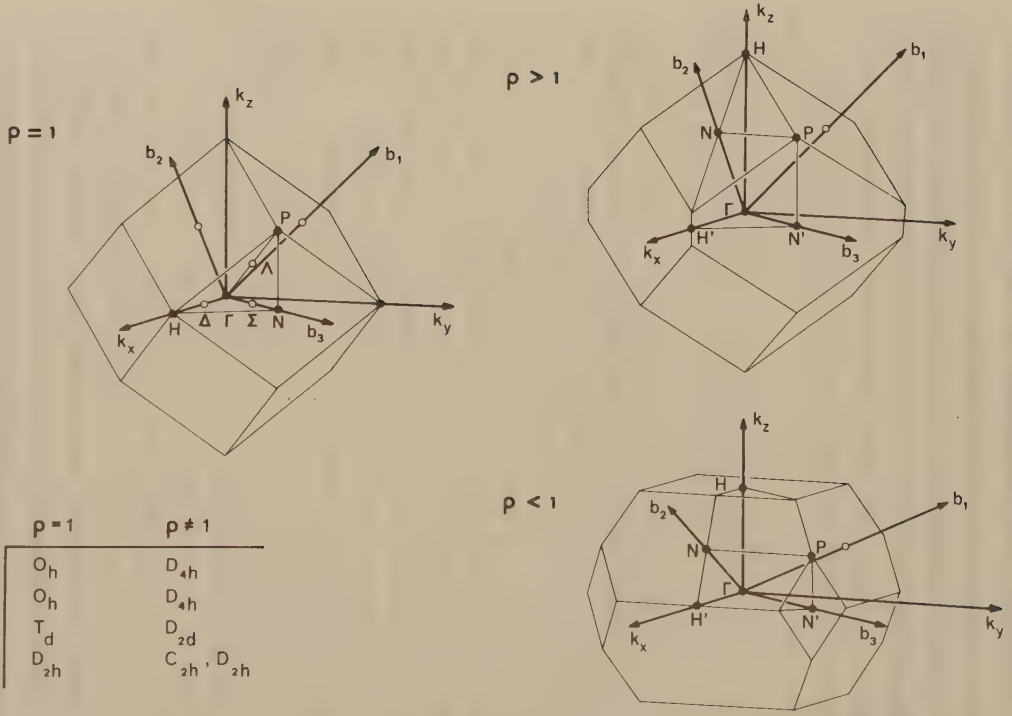
où $a = a_o$ pour $\rho = 1$.

Avec cette paramétrisation, les vecteurs de base du réseau cc, direct et réciproque, sont

$$\begin{aligned} \underline{a}_1 &= \frac{a}{2}(-1,1,\rho^{-1}) \\ \underline{a}_2 &= \frac{a}{2}(1,-1,\rho^{-1}) \\ \underline{a}_3 &= \frac{a}{2}(1,1,\rho^{-1}) \ , \end{aligned} \qquad (6.11)$$

$$\begin{aligned} \underline{b}^1 &= \frac{2\pi}{a}(0,1,\rho) \\ \underline{b}^2 &= \frac{2\pi}{a}(1,0,\rho) \\ \underline{b}^3 &= \frac{2\pi}{a}(1,1,0) \ . \end{aligned} \qquad (6.12)$$

Les zones de Brillouin correspondant à la structure cc non déformée, et déformée uniaxialement avec $\rho>1$ et $\rho<1$ sont représentées sur la figure 15. Nous faisons usage des mêmes conventions qu'au chapitre 5, concernant les points de haute symétrie, dont les groupes ponctuels sont également indiqués.



	ρ = 1	ρ ≠ 1
Γ	O_h	D_{4h}
H	O_h	D_{4h}
P	T_d	D_{2d}
N	D_{2h}	C_{2h}, D_{2h}

Fig. 15 Zones de Brillouin, domaines irréductibles et groupes ponctuels (notation BSW) pour un réseau cc sans déformation, et avec distorsion de rapport axial $\rho > 1$ et $\rho < 1$.

Nous avons dessiné aussi les domaines irréductibles dont les volumes représentent respectivement 1/48 et 1/16 des volumes de la zone totale non déformée et déformée.

Les huit premiers voisins d'un atome donné, placé à l'origine, se trouvent dans les positions

$$\pm\underline{a}_1, \quad \pm\underline{a}_2, \quad \pm\underline{a}_3, \quad \pm(\underline{a}_1 + \underline{a}_2 + \underline{a}_3) \tag{6.13}$$

d'où, en unités de $\frac{a}{2}$ et en utilisant (6.11)

$$\pm(-1,1,\rho^{-1}), \ \pm(1,-1,\rho^{-1}), \ \pm(1,1,-\rho^{-1}), \ \pm(1,1,\rho^{-1}) \ . \tag{6.14}$$

Les six seconds voisins se trouvent dans les positions

$$\pm(\underline{a}_1 + \underline{a}_2), \quad \pm(\underline{a}_1 + \underline{a}_3), \quad \pm(\underline{a}_2 + \underline{a}_3) \tag{6.15}$$

ou encore, toujours en unités de $\frac{a}{2}$

$$\pm(2,0,0), \quad \pm(0,2,0), \quad \pm(0,0,2\rho^{-1}) \ . \tag{6.16}$$

Les douze troisièmes voisins se trouvent dans les positions

$$\begin{aligned} &\pm(\underline{a}_1 - \underline{a}_2), \quad \pm(\underline{a}_2 - \underline{a}_3), \quad \pm(\underline{a}_3 - \underline{a}_1), \\ &\pm(2\underline{a}_1 + \underline{a}_2 + \underline{a}_3), \quad \pm(\underline{a}_1 + 2\underline{a}_2 + \underline{a}_3), \quad \pm(\underline{a}_1 + \underline{a}_2 + 2\underline{a}_3) \end{aligned} \tag{6.17}$$

ou encore, un unités de $\frac{a}{2}$

$$\begin{aligned} &\pm(-2,2,0), \quad \pm(0,-2,2\rho^{-1}) + \quad \pm(2,0,-2\rho^{-1}) \\ &\pm(0,2,2\rho^{-1}), \quad \pm(2,0,2\rho^{-1}), \quad \pm(2,2,0) \ . \end{aligned} \tag{6.18}$$

Nous n'avons à résoudre l'équation séculaire que dans des régions très limitées de la zone de Brillouin. Le choix des vecteurs du réseau réciproque que nous devons introduire dans l'hamiltonien dépendra de ces régions. Puisque nos lentilles sont centrées sur les trois axes cartésiens, une approximation suffisante consistera à prendre les ensembles de six vecteurs qui rendent correctement compte des premiers niveaux d'énergie le long des directions {100} et {001}. Ces deux ensembles sont respectivement (en unités de $2\pi/a$)

$$(0,0,0),\quad (1,1,0),\quad (1,-1,0),\quad (1,0,\rho),\quad (1,0,-\rho),\quad (2,0,0) \tag{6.19}$$

et

$$(0,0,0),\quad (0,1,\rho),\quad (0,-1,\rho),\quad (1,0,\rho),\quad (-1,0,\rho),\quad (0,0,2\rho)\ . \tag{6.20}$$

Comme ces deux ensembles ne contiennent pas des combinaisons correctement symétrisées d'ondes planes, certains niveaux d'énergie correspondant à des points de symétrie peuvent se scinder ou être légèrement modifiés. Mais cela n'a pas d'effet sur les conclusions que nous en tirerons.

Utilisant les relations (3.15) et (6.12), nous pouvons encore écrire les expressions des composantes cartésiennes du vecteur d'onde $\underline{k}$

$$\underline{k}(\rho) = \frac{2\pi}{a}\left(\tilde{k}_x, \tilde{k}_y, \rho\tilde{k}_z\right) \tag{6.21}$$

où $\tilde{k}_x$, $\tilde{k}_y$ et $\tilde{k}_z$ sont des réels.

Comme nous l'avons déjà fait aux chapitres 4 et 5, nous pouvons maintenant construire les matrices représentatives

des opérateurs H_{ss}, H_{sd}, H_{ds} et H_{dd} qui doivent être utilisées dans (2.28). Ces matrices sont données par les différents blocs de (3.5), où nous avons choisi la limite $r_2, r_2' \to r_i$. Nous avons négligé les faibles éléments de matrice $v_{\underline{g}\underline{g}'}(\underline{k})$ du pseudopotentiel, car ces derniers sont sans influence sur les niveaux d'énergie donnant naissance aux lentilles. Les vecteurs $\underline{g}$ et $\underline{k}$ de (3.5) sont identifiés respectivement avec (6.19), (6.20) et (6.21). Etant donné la position relativement centrale des lentilles dans la zone de Brillouin, il est possible d'utiliser le développement suivant pour les fonctions de Bessel sphériques apparaissant dans les éléments de matrice (3.6) de H_{sd} et H_{ds}

$$j_2(x) = x^2/15 + O(x^4) . \qquad (6.22)$$

L'erreur due à cette approximation est en partie compensée par le choix semi-empirique que nous ferons des paramètres résonnants Il en résulte en outre un gain de temps substantiel pour l'évaluation répétée de ces éléments de matrice. Notons cependant que nous ne ferons usage de cette approximation que dans ce paragraphe, et uniquement pour le calcul d'aires extrémales. Les éléments de matrice $T_{mm'}$, dans H_{dd} s'obtiennent au moyen de la table I, de (3.9), de (3.10) et des vecteurs $\underline{R}$ définis par (6.14) et (6.61), en tenant compte de la relation d'invariance (5.11). Pour ce calcul, nous avons seulement pris en considération les premiers et seconds voisins dans l'espace direct; nous donnons ci-dessous en outre les distances correspondantes jusqu'aux troisièmes voisins. Ces distances, introduites avec Γ, E_d et r_i dans les formules (42) à (47) de Pettifor (1969) permettent de calculer les différentes intégrales de recouvrement.

Premiers voisins: $\frac{a}{2}(2+\rho^{-2})^{\frac{1}{2}}$ (6.23)

Seconds voisins: $R_1 = a\rho^{-1}$, $R_2 = a$ (6.24)

Troisièmes voisins: $R_1 = a(1+\rho^{-2})^{\frac{1}{2}}$, $R_2 = a\sqrt{2}$. (6.25)

Nous allons enfin introduire l'interaction spin-orbite dans l'hamiltonien de (2.28). On sait que le principal effet qualitatif de cette interaction est de produire des levées de dégénérescence supplémentaires dans les bandes d. Il est alors raisonnable d'introduire dans la matrice représentative de cet hamiltonien des éléments entre fonctions d seulement, où les effets de dégénérescence sont importants, et de négliger les éléments de matrice entre deux états de type s, ou entre un état d et un état s. Cette approximation a l'avantage de permettre l'utilisation directe des éléments de matrice formulés par Friedel et al. (1964) et Abate et Asdente (1965) pour les bandes d dans l'approximation des liaisons fortes. Dans cette approximation, on écrit la partie spin-orbite de l'hamiltonien comme une somme de termes atomiques, chacun de ces termes agissant sur une fonction atomique seulement. Les éléments de matrice entre états atomiques de spins σ et σ' s'écrivent finalement

$$\bar{\xi}\langle m,\sigma|\ \underline{L}.\underline{S}\ |m',\sigma'\rangle\ . \qquad (6.26)$$

$\bar{\xi}$ est le paramètre de couplage spin-orbite, qui doit être considéré ici comme une constante ajustable, non nécessairement égale à la valeur atomique. En arrangeant les fonctions de base dans l'ordre $|m,\sigma\rangle = |xy,+\rangle,\ldots,|3z^2-r^2,+\rangle,|xy,-\rangle,\ldots$ $|3z^2-r^2,-\rangle$ on obtient la partie spin-orbite de l'hamiltonien d'Abate et Asdente (1965) que nous avons reproduite dans la

TABLE VII

Matrice d'interaction spin-orbite (d'après Ehrenreich et Hodges, 1968).

$$H_{s.o.} = \begin{bmatrix} M & N \\ -N^* & M^* \end{bmatrix},$$

$$M = \frac{i}{2}\begin{bmatrix} 0 & \sin\theta\sin\phi & -\sin\theta\cos\phi & 2\cos\theta & 0 \\ -\sin\theta\sin\phi & 0 & \cos\theta & -\sin\theta\cos\phi & -\sqrt{3}\sin\theta\cos\phi \\ \sin\theta\cos\phi & -\cos\theta & 0 & -\sin\theta\sin\phi & \sqrt{3}\sin\theta\sin\phi \\ -2\cos\theta & \sin\theta\cos\phi & \sin\theta\sin\phi & 0 & 0 \\ 0 & \sqrt{3}\sin\theta\cos\phi & -\sqrt{3}\sin\theta\sin\phi & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

$$N = \begin{bmatrix} 0 & \frac{1}{2}(\cos\phi + i\cos\theta\sin\phi) & \frac{1}{2}(\sin\phi - i\cos\theta\cos\phi) & -i\sin\theta & 0 \\ -\frac{1}{2}(\cos\phi + i\cos\theta\sin\phi) & 0 & -\frac{1}{2}i\sin\theta & \frac{1}{2}(\sin\phi - i\cos\theta\cos\phi) & \frac{1}{2}\sqrt{3}(\sin\phi - i\cos\theta\cos\phi) \\ -\frac{1}{2}(\sin\phi - i\cos\theta\cos\phi) & \frac{1}{2}i\sin\theta & 0 & \frac{1}{2}(\cos\phi + i\cos\theta\sin\phi) & \frac{1}{2}\sqrt{3}(\cos\phi + i\cos\theta\sin\phi) \\ i\sin\theta & -\frac{1}{2}(\sin\phi - i\cos\theta\cos\phi) & \frac{1}{2}(\cos\phi + i\cos\theta\sin\phi) & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2}\sqrt{3}(\sin\phi - i\cos\theta\cos\phi) & \frac{1}{2}\sqrt{3}(\cos\phi + i\cos\theta\sin\phi) & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

table VII. Notons que les éléments de matrice de H_{so} sont indépendants de $\underline{k}$ et ne dépendent que des coordonnées (θ,ϕ) qui fixent la direction de quantification du spin.

Dans ce calcul nous avons négligé la dépendance du paramètre $\bar{\xi}$ à l'égard de la distorsion. Cette approximation pourrait avoir des conséquences sensibles dans le cas de l'orbite quasi-circulaire des lentilles.

Pour établir le lien avec les résultats expérimentaux de la table VI, il nous faut calculer dans chacun des cas la quantité $(\frac{1}{A})dA/d\sigma$. Toute aire extrémale, déterminée à partir de l'équation séculaire, peut être écrite sous la forme

$$A = A(\sigma, E_F(\sigma)) \ . \tag{6.27}$$

Il s'ensuit que

$$\frac{d\ell nA}{d\sigma} = \frac{\partial \ell nA}{\partial \sigma}\bigg|_{E_F} + \frac{\partial \ell nA}{\partial E}\bigg|_{\sigma} \frac{dE_F}{d\sigma} \ . \tag{6.28}$$

Toutes les dérivées $\partial/\partial\sigma$ sont reliées à $\partial/\partial\rho$ par le facteur de conversion

$$\frac{d\rho}{d\sigma} = \frac{1}{c_{12} - c_{11}} = -0{,}361 \cdot 10^{-6} \text{ bar}^{-1} \ . \tag{6.29}$$

Les valeurs des constantes élastiques à basse température sont tirées de l'article de Featherston et Neighbours (1963). Il est clair que les quantités qui apparaissent dans (6.28) doivent être évaluées à la condition d'équilibre $\sigma = 0$ ou, ce qui est équivalent, $\rho = 1$. La seule inconnue du second membre de (6.28) est $dE_F/d\sigma$, car toutes les autres dérivées de A peuvent être calculées numériquement à partir de l'équation séculaire,

en évaluant l'aire au voisinage des valeurs d'équilibre des paramètres. Notons que par suite du nombre restreint de données expérimentales, nous négligeons la dépendance à l'égard de σ du paramètre E_d. Cette dépendance est absorbée dans la valeur effective de $dE_F/d\sigma$. La méthode de résolution de l'équation séculaire, utilisée dans notre programme DBAND, est en partie tirée du travail de Griessen et Sorbello (1972). Nous en donnons une brève description dans l'appendice A. Notons ici que l'équation séculaire, obtenue à partir de (2.28) et de la table VII est complexe, à cause du couplage spin-orbite, et que son ordre est de 10. DBAND fournit les aires extrémales, utilisées ensuite pour le calcul numérique des dérivées, avec une précision de l'ordre de 1 %.

Choix des paramètres et résultats: Evans et al. (1973) ont tabulé les déphasages correspondant à certains métaux de transition, en utilisant des potentiels muffin-tin. Il apparaît que le molybdène ne présente pas un véritable caractère résonnant. La largeur de résonance, en particulier, est très grande pour ce métal; il en résulte que l'approximation qui consiste à enlever la dépendance énergétique des opérateurs H_{dd} et H_{sd}, en évaluant leurs éléments de matrice pour une énergie de résonance E_d n'est pas justifiée dans ce cas, même si l'on considère plusieurs classes de voisins et de vecteurs, respectivement dans les espaces direct et réciproque. Cependant, pour un calcul concernant la surface de Fermi, il est naturellement permis de développer les éléments de matrice autour d'une énergie voisine de E_F plutôt que E_d. Au moyen de la condition correspondant à (3.12), il est alors possible de choisir une valeur de β qui permet de ne retenir que les premiers vecteurs dans l'espace réciproque. Les paramètres résonnants empiriques que l'on obtient de cette manière rendent correctement compte du spectre au voisinage du niveau de Fermi, ce qui est suffisant

TABLE VIII

Paramètres d'entrée pour le molybdène et valeurs correspondantes des intégrales de recouvrement et du niveau de Fermi utilisés dans le modèle.

Paramètre du réseau (ua)	a	5,9468
Rayon de la sphère de Slater (ua)	r_i	2,46
Energie de résonance (Ryd)	E_d	0,43
Largeur de résonance (Ryd)	Γ	0,079
Paramètre de spin-orbite (Ryd)	$\bar{\xi}$	0,008
Paramètre de coupure	β	0,6
Constantes élastiques (10^6bar)	c_{11}	4,5002
	c_{12}	1,7292
Coefficient de Poisson	ν	0,28
Energie de Fermi (Ryd)	E_F	0,52

Intégrales de recouvrement (Ryd)

	$\rho = 1$	$\rho = 1,05$
d'_o	0,12	0,12
$dd\sigma_1$	- 0,0863	- 0,0883
$dd\pi_1$	0,0471	0,0486
$dd\delta_1$	- 0,0071	- 0,0073
$dd\sigma_2$ (R_1)	- 0,0406	- 0,0503
$dd\sigma_2$ (R_2)	- 0,0406	- 0,0380
$dd\pi_2$ (R_1)	0,0174	0,0232
$dd\pi_2$ (R_2)	0,0174	0,0160
$dd\delta_2$ (R_1)	- 0,0021	- 0,0029
$dd\delta_2$ (R_2)	- 0,0021	- 0,0019
$dd\sigma_3$ (R_1)	- 0,0019	- 0,0023
$dd\sigma_3$ (R_2)	- 0,0019	- 0,0017
$dd\pi_3$ (R_1)	0,0004	0,0005
$dd\pi_3$ (R_2)	0,0004	0,0003
$dd\delta_3$ (R_1)	- 0,0000	- 0,0000
$dd\delta_3$ (R_2)	- 0,0000	- 0,0000

Les contributions des troisièmes voisins sont inutilisées dans les calculs des paragraphes 6.3, 6.4 et 6.5.

TABLE IX

Contributions aux dérivées totales des aires extrémales des lentilles, calculées sur la base de l'hamiltonien modèle. (a) Bande d pure. (b) Bande d avec hybridation.

Lentille	H	$\sigma_{hk\ell}$	$(1/A)\,\partial A/\partial\sigma\big\|_{E_F}$ (10^{-6} bar^{-1}) (a) (b)	$(1/A)\,\partial A/\partial E\big\|_{\sigma}$ (Ryd^{-1}) (a) et (b)	$(1/A)\,\partial A/\partial\xi\big\|_{\sigma}$ (Ryd^{-1}) (a) et (b)
001	100	σ_{001}	1,3 ± 0,1 -0,5 ± 0,1	64 ± 5	- 24 ± 5
010	100	σ_{001}	0,0 ± 0,1 1,1 ± 0,1	64 ± 5	- 24 ± 5
010	001	σ_{001}	0,0 ± 0,1 1,0 ± 0,1	64 ± 5	- 24 ± 5
001	100	- p	1,3 ± 0,1 1,6 ± 0,1	64 ± 5	- 24 + 5

dans un problème comme le nôtre. Pettifor (1975) considère qu'une telle approximation de son schéma est entièrement admissible pour l'étude de propriétés des surfaces de Fermi. Il est cependant clair que ce modèle serait insuffisant pour le calcul de grandeurs intégrales, qui requièrent la connaissance de tout le spectre d'énergie. La table VIII donne les différents paramètres d'entrée pour le molybdène , ainsi que les intégrales de recouvrement correspondant à deux valeurs du paramètre de distorsion. Γ et E_d ont été choisis comme indiqué ci-dessus, de manière à reproduire correctement les niveaux d'énergie du calcul APW de Iverson et Hodges (1973), au voisinage du niveau de Fermi. La position exacte de ce dernier a été trouvée en comparant les calculs des aires extrémales de la lentille sans distorsion avec les valeurs expérimentales de Griessen. Nous avons enfin tiré du travail d'Iverson et Hodges la valeur du paramètre de couplage spin-orbite.

Utilisant les paramètres de la table VIII, nous avons effectué plusieurs calculs de structure de bande. La figure 16 représente la structure de bande d pure sans distorsion et avec couplage spin-orbite, calculée le long du chemin $\Gamma H P \Gamma$. Les figures 17 et 18 représentent la structure de bande pour ρ=1,05, respectivement le long des chemins inéquivalents $\Gamma H P \Gamma$ et $\Gamma H' P \Gamma$. Utilisant encore les formules (2.34) et (2.40) que nous avons déjà employées au chapitre IV, nous avons introduit l'hybridation comme perturbation, en négligeant cependant le couplage spin-orbite. Nous en avons tiré le spectre, pour les valeurs de $\underline{k}$ où le développement est valable, dans les directions ΓH parallèle et perpendiculaire à l'axe de distorsion, avec la correction au premier ordre due à l'hybridation. Les calculs ont été effectués pour $\rho = 1$ et $\rho = 1{,}05$, et les résultats sont représentés sur la figure 19. On remarque que les niveaux

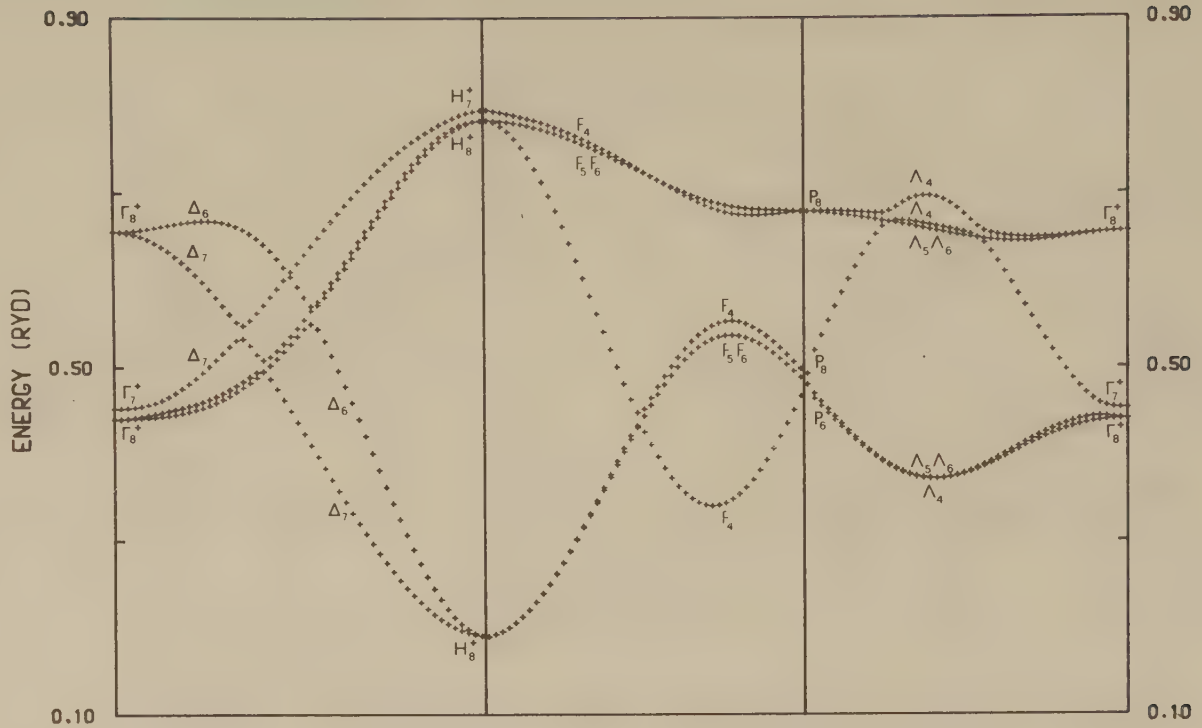


Fig. 16 Structure de bande d pure du molybdène, avec couplage spin-orbite, le long du chemin ΓHPΓ.

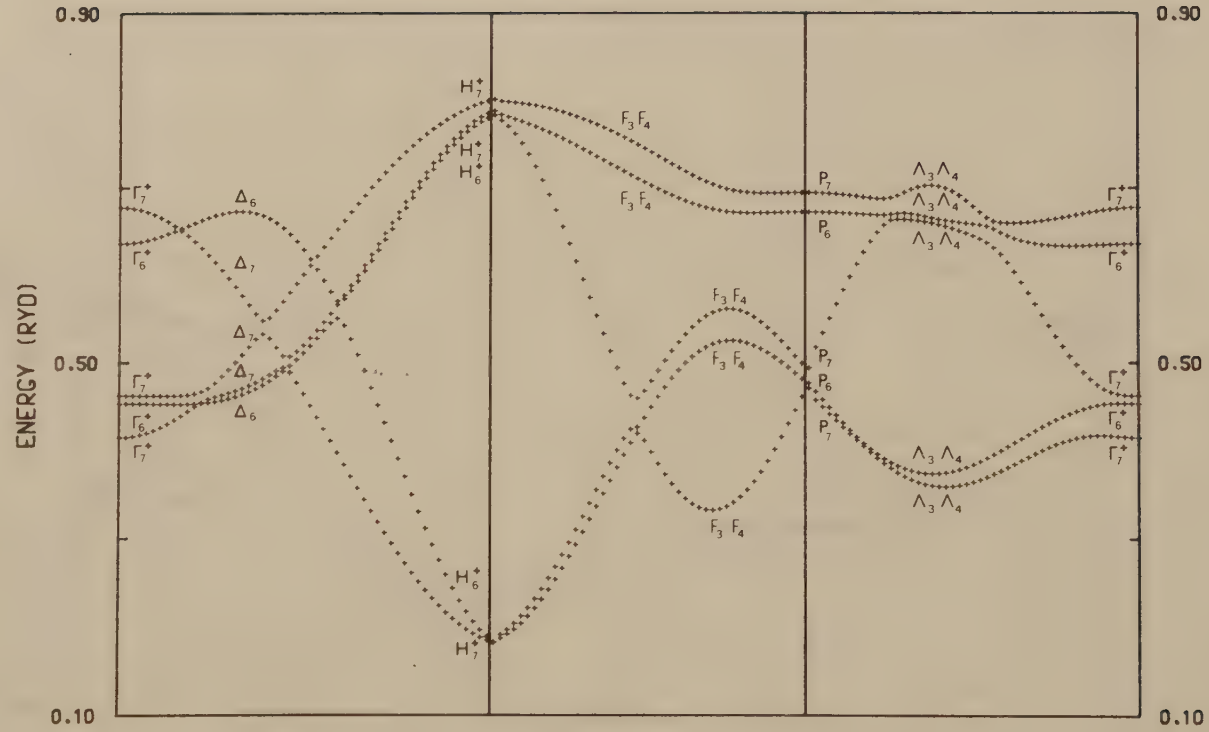


Fig. 17 Structure de bande d pure du molybdène, avec couplage spin-orbite et distorsion de rapport axial $\rho = 1{,}05$ le long du chemin ΓHPΓ.

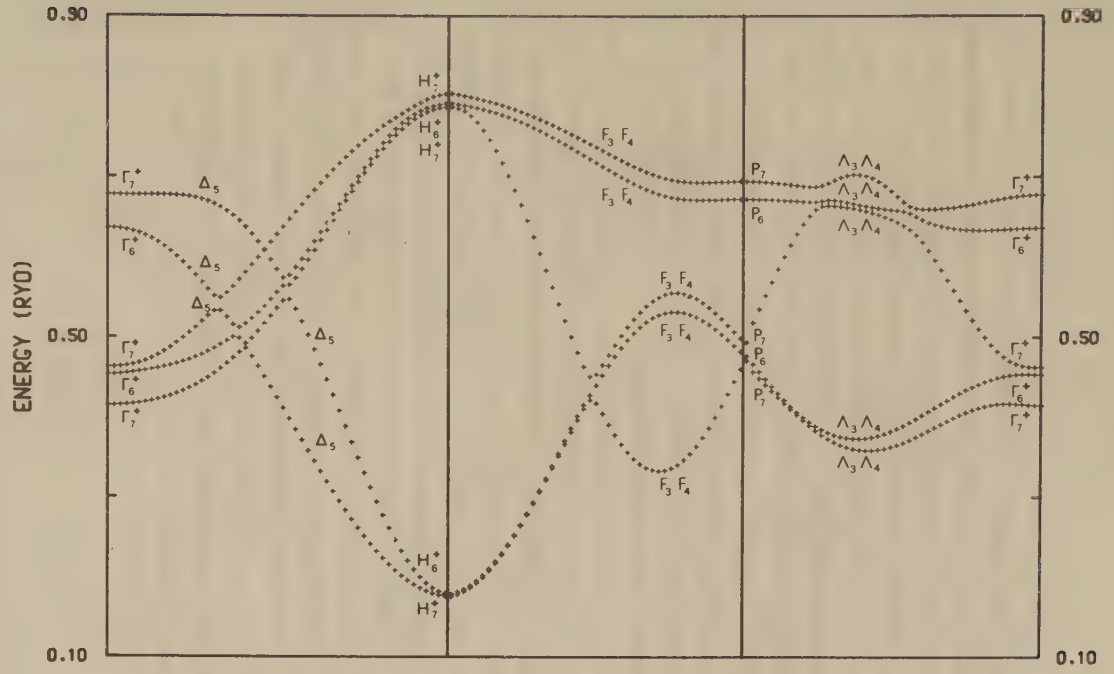


Fig. 18 Structure de bande d pure du molybdène, avec couplage spin-orbite et distorsion de rapport axial ρ = 1,05 le long du chemin ΓH'PΓ.

Γ_3^+ et Γ_5^+ qui devraient, en l'absence de distorsion, être respectivement deux et trois fois dégénérés, sont légèrement scindés. Ce défaut provient, comme nous l'avons mentionné plus haut, du choix des ondes planes entrant dans H_{ss} et H_{sd}. Les lentilles doivent leur existence aux branches Δ_3 et Δ_4. Nous discuterons plus loin de l'influence de la distorsion sur ces branches. Venons-en maintenant aux aires extrémales des lentilles, et à leurs dérivées. Nous pouvons maintenant calculer les valeurs des dérivées $\partial^2 nA/\partial\sigma|_{E_F}$ et $\partial^2 nA/\partial E|_\sigma$ et les introduire dans (6.28). En égalant les seconds membres avec les différents résultats expérimentaux de la table VI, nous obtenons un système surdéterminé de trois équations pour l'inconnue $dE_F/d\sigma$. Il y a seulement trois équations indépendantes puisque les trois valeurs uniaxiales s'ajoutent pour donner la valeur hydrostatique. L'exactitude de notre modèle dépend maintenant de la compatibilité de ces équations. Les valeurs des différentes dérivées des aires pour la bande d pure et pour la bande d avec hybridation sont données dans la table IX. Substituant respectivement dans (6.28) les valeurs des tables IX(a) et IX(b), nous remarquons que les équations du système ainsi obtenu, qui détermine $dE_F/d\sigma$, ne sont compatibles que dans ce second cas. Un accord raisonnable avec l'expérience n'est donc pas possible sans introduire l'hybridation. Dans ce cas, on obtient les valeurs de $(1/A)dA/d\sigma|_{th}$ données dans la table VI, en prenant

$$dE_F/d\sigma = -1{,}5 \cdot 10^{-8} \text{ Ryd bar}^{-1} . \qquad (6.30)$$

Les orbites extrémales obtenues au moyen de ce modèle qui contient l'hybridation et le couplage spin-orbite sont représentées sur la figure 20.

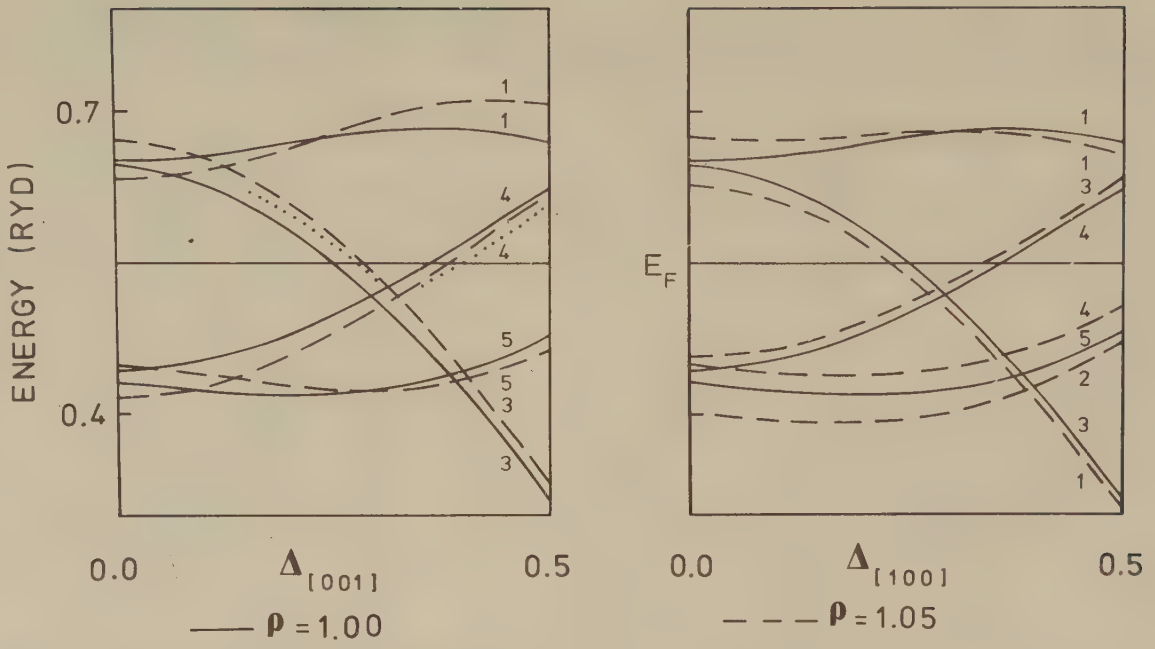


Fig. 19 Détails de la structure de bande dans la direction Δ (en unités de $2\pi/a$) pour $\rho = 1$ (trait continu) et $\rho = 1{,}05$ (trait brisé). Le couplage spin-orbite a été négligé, et l'hybridation est traitée comme perturbation. Les lignes pointillées, qui correspondent à une translation rigide des bandes non déformées associées aux lentilles, montrent que le modèle de bandes rigides n'est pas approprié.

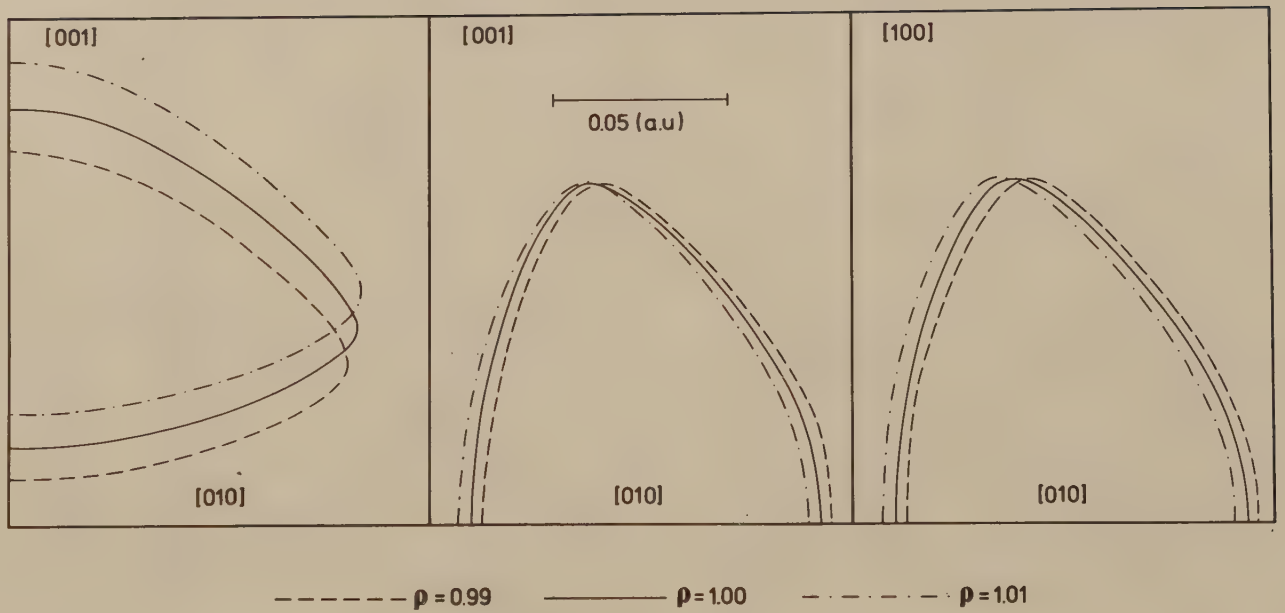


Fig. 20 Sections associées à trois orbites extrémales de la lentille, pour différentes valeurs du rapport axial ρ. La tension qui produit la déformation tétragonale de la structure cc est parallèle à la direction [001].

Il n'existe malheureusement pas de calcul KKR ou APW concernant la dépendance de l'énergie de Fermi du molybdène à l'égard de la pression. Notre valeur $dE_F/d\sigma_p = -4{,}5 \cdot 10^{-8}$ Ryd bar^{-1} ($\sigma_p = -p$) est plus petite que la valeur de $-28 \cdot 10^{-8}$ Ryd bar^{-1} trouvée pour le palladium par Das et al. (1973) en utilisant un calcul APW. Cette différence pourrait cependant provenir de la position relative du niveau de Fermi par rapport au centre de la bande d, qui n'est pas la même pour ces deux métaux.

Les valeurs de $(1/A)dA/d\sigma$ obtenues par calcul sont en bon accord avec l'expérience bien que nous ayons utilisé des paramètres résonnants empiriques. Il est important de noter ici que l'accord entre la théorie et l'expérience ne pourrait pas être amélioré en prenant en considération la dépendance des paramètres résonnants Γ et E_d à l'égard de la distorsion. Si l'on tenait compte de cette dépendance, alors le second membre de la relation (6.28) devrait contenir en plus les deux termes suivants

$$\left.\frac{\partial \ell n A}{\partial E_d}\right|_\sigma \frac{dE_d}{d\sigma} + \left.\frac{\partial \ell n A}{\partial \Gamma}\right|_\sigma \frac{d\Gamma}{d\sigma} \quad . \tag{6.31}$$

Comme ces deux termes sont indépendants de la direction de la tension uniaxiale σ, leur présence ne peut pas améliorer la compatibilité du système d'équations surdéterminé, obtenu au moyen de (6.28). Des données expérimentales supplémentaires, se rapportant au reste de la surface de Fermi, seraient nécessaires pour décider si E_d et Γ peuvent être considérés comme constants ou non (voir appendice C). Le même argument s'applique aussi en ce qui concerne le paramètre de couplage spin-orbite $\bar{\xi}$. Il n'est pas possible non plus de tirer de conclusions concernant l'existence d'effets non-muffin-tin, quoique les dérivées des aires extrémales pourraient en dépendre forte-

ment. Une dernière question, enfin, reste ouverte: Pettifor (1972) introduit dans son hamiltonien modèle des termes supplémentaires provenant de la non orthogonalité des fonctions de base. Ces termes, qui sont négligés dans le modèle de 1969 utilisé ici, n'ont pratiquement d'influence que sur les niveaux d'énergie très éloignés de la résonance. Or le niveau de Fermi, qui fixe pour notre problème le domaine des énergies à considérer, est très voisin de l'énergie de résonance. Par conséquent, nous ne pensons pas commettre une erreur importante en négligeant les termes d'orthogonalité.

6.4 Calcul analytique des dérivées des aires extrémales

Les inconvénients majeurs du calcul présenté au paragraphe précédent sont liés à l'emploi d'une méthode numérique de dérivation. Pour calculer la dérivée $dA/d\rho\big|_{\rho=1}$ avec une précision suffisante, il faut tabuler l'aire $A(\rho)$ pour plusieurs valeurs du paramètre de distorsion ρ. Chaque calcul de l'aire avec une incertitude de l'ordre de 1 % représente une grande dépense de temps d'ordinateur (environ 350 secondes sur CDC Cyber). Il ne serait pas raisonnable, par conséquent, d'utiliser une telle méthode pour l'étude systématique de toute la surface de Fermi, en particulier dans le cas d'orbites extrémales présentant une extension spatiale plus considérable que celle des orbites de la lentille. La méthode analytique que nous présentons maintenant évite ces difficultés et permet d'obtenir l'aire et sa dérivée dans le même calcul. Cette méthode est analogue, sous certains rapports, à celle qui a été utilisée par Bosacchi et al. (1970) pour décrire la surface de Fermi des métaux nobles sous l'effet d'une pression hydrostatique.

Une orbite fermée quelconque $\tilde{C}$, associée à la n-ième bande d'énergie, et située dans le plan perpendiculaire au vecteur $\underline{h}$, à distance $\tilde{k}_H$ de l'origine, est définie par les deux relations

$$\begin{aligned} &\varepsilon_n(\underline{k}) - E_F = 0 , \\ &(\underline{k},\underline{h}) = \tilde{k}_H . \end{aligned} \tag{6.32a}$$

$\underline{h}$ est un vecteur unité parallèle à la direction du champ magnétique. Soit $\tilde{A}$ l'aire associée à $\tilde{C}$. Une valeur k_H de la distance à l'origine $\tilde{k}_H$, pour laquelle

$$\left.\frac{\partial \tilde{A}}{\partial \tilde{k}_H}\right|_{\tilde{k}_H = k_H} = 0 , \tag{6.32b}$$

définit une orbite extrémale C. A l'aide d'un changement d'axes convenable, il est possible d'amener C dans le plan $k_x k_y$. L'aire extrémale A associée à C peut alors s'écrire

$$\begin{aligned} A &= -\int_C k_y dk_x = \\ &= \int_{k_x^{(1)}(k_H)}^{k_x^{(2)}(k_H)} k_y^{(2)}(k_x,k_H)dk_x - \int_{k_x^{(1)}(k_H)}^{k_x^{(2)}(k_H)} k_y^{(1)}(k_x,k_H)dk_x . \end{aligned} \tag{6.33}$$

Notons que les quantités $k_x^{(1)}$, $k_x^{(2)}$, $k_y^{(1)}$ et $k_y^{(2)}$ dépendent du paramètre de distorsion ρ d'une part explicitement, et via k_H d'autre part. Tenant compte maintenant de la condition d'extremum (6.32b), la dérivée de A par rapport à ρ, évaluée pour $\rho = 1$, prend la forme simple suivante

$$\left.\frac{dA}{d\rho}\right|_{\rho=1} = -\int_C \left.\frac{dk_y}{d\rho}\right|_{\rho=1} dk_x$$

$$= \int_{k_x^{(1)}}^{k_x^{(2)}} \left.\frac{\partial k_y^{(2)}}{\partial \rho}\right|_{\rho=1} dk_x - \int_{k_x^{(1)}}^{k_x^{(2)}} \left.\frac{\partial k_y^{(1)}}{\partial \rho}\right|_{\rho=1} dk_x \cdot \qquad (6.34)$$

On vérifie aisément que les contributions dues aux dérivées des limites dans les deux intégrales du second membre de (6.33) se compensent. On tire alors de (6.32a), par dérivation

$$\left.\frac{\partial k_y^{(i)}}{\partial \rho}\right|_{\rho=1} = -\left(\left.\frac{\partial \varepsilon_n(k_x, k_y^{(i)}(k_x, \rho=1), \rho)}{\partial \rho}\right|_{\rho=1} - E_F'|_{\rho=1} \right) \qquad (6.35)$$

$$\times \left(\left.\frac{\partial \varepsilon_n}{\partial k_y}\right|_{k_y = k_y^{(i)}(k_x, \rho=1)} \right)^{-1}, \quad i = 1,2 .$$

Posant $\partial\varepsilon_n / \partial\rho = \varepsilon_{n,\rho}$ et $\partial\varepsilon_n / \partial k_y = \varepsilon_{n,y}$, (6.34) peut s'écrire

$$\left.\frac{dA}{d\rho}\right|_{\rho=1} = \int_C \left.\frac{\varepsilon_{n,\rho}}{\varepsilon_{n,y}}\right|_{\rho=1} dk_x - E_F'|_{\rho=1} \int_C \frac{dk_x}{\varepsilon_{n,y}} \cdot \qquad (6.36)$$

Les intégrales sont écrites ici de manière concise, mais il faut noter qu'elles doivent être considérées au sens de la relation (6.34). Les quantités $\varepsilon_{n,\rho}|_{\rho=1}$ et $\varepsilon_{n,y}$ apparaissent dans (6.36) s'expriment aisément au moyen de (2.57), (2.58), (3.21), (3.22) et (3.23). Ainsi, tout comme au paragraphe précédent, E_F et $E_F'|_{\rho=1}$ sont pris ici comme des paramètres, mais $dA/d\rho\,|_{\rho=1}$ (ou $d\,\ell nA/d\sigma$) s'obtient maintenant par intégration le long du contour C, sans avoir recours à une dérivation numérique de A. Les matrices représentatives des opérateurs

H_{ss}, H_{dd} et H_{sd}, ainsi que des opérateurs $\partial H_{ss}/\partial\rho\,|_{\rho=1}$, $\partial H_{dd}/\partial\rho\,|_{\rho=1}$ et $\partial H_{sd}/\partial\rho\,|_{\rho=1}$ utilisés dans (3.21), (3.22) et (3.23) sont données dans les tables X à XIII. Bien que nous n'en faisions pas usage dans ce chapitre, nous donnons aussi les contributions des troisièmes voisins pour les opérateurs H_{dd} et $\partial H_{dd}/\partial\rho$. Le vecteur $\underline{q}^1$, que l'on rencontre dans la table XIII, s'obtient à partir de sa définition (3.20) et de (6.10)

$$\begin{aligned}\underline{k}(\rho) &= \underline{k} + (\rho-1)\,\underline{q}^{(1)}(\underline{k}) + \ldots \\ &= \{\, k_x,\, k_y,\, k_z \,\} \\ &\quad + (\rho-1)\,\frac{c_{12}}{c_{11}+2c_{12}}\,\{-k_x,-k_y,\frac{c_{11}+c_{12}}{c_{12}}\,k_z\} + \ldots\end{aligned} \tag{6.37}$$

De la même manière, on obtient aussi le développement du volume atomique Ω

$$\Omega(\rho) = \Omega(1)\,\{\,1 + (\rho-1)\,\frac{c_{12}-c_{11}}{c_{11}+2c_{12}} + \ldots\,\}\quad . \tag{6.38}$$

Rappelons que $d\Omega/d\rho\,|_{\rho=1}$ n'apparaît que dans (3.23). Le programme UNIAX, qui calcule A, A' et $d\ell nA/d\sigma$ à partir des formules (6.33) et (6.36), pour toute orbite située dans un plan parallèle ou perpendiculaire à l'axe de distorsion, est donné en annexe dans l'appendice A. C'est le seul de nos programmes qui soit reproduit intégralement dans ce travail, à titre d'exemple. La composante $\varepsilon_{n,y}$ du gradient de l'énergie est calculée dans UNIAX au moyen de la méthode d'extrapolation (perturbation) de Gilat (1972) de préférence à la formule (2.58). Nous ne tenons pas compte ici du couplage spin-orbite, mais ce dernier peut être introduit, si nécessaire, de la même façon que nous l'avons fait précédemment. L'application de cette méthode de calcul aux lentilles du molybdène sera présentée au paragraphe suivant, et les autres orbites seront traitées dans

TABLE X

Intégrales d'énergie en fonction des intégrales de recouvremer
à deux centres pour la structure cc.

$$E_{xy,xy}(111) = dd\sigma_1/3 + 2dd\pi_1/9 + 4dd\delta_1/9$$

$$E_{xy,xy}(200) = dd\pi_2$$

$$E_{xy,xy}(002) = dd\delta_2$$

$$E_{xy,xy}(220) = (3dd\sigma_3 + dd\delta_3)/4$$

$$E_{xy,xy}(022) = (dd\pi_3 + dd\delta_3)/2$$

$$E_{xy,yz}(111) = - dd\sigma_1/3 + dd\pi_1/9 + 2dd\delta_1/9$$

$$E_{xy,yz}(202) = (dd\pi_3 - dd\delta_3)/2$$

$$E_{yz,x^2-y^2}(111) = (- dd\pi_1 + dd\delta_1)/3$$

$$E_{yz,x^2-y^2}(022) = 3(dd\delta_3 - dd\sigma_3)/8$$

$$E_{x^2-y^2,x^2-y^2}(111) = (2dd\pi_1 + dd\delta_1)/3$$

$$E_{x^2-y^2,x^2-y^2}(200) = (3dd\sigma_2 + dd\delta_2)/4$$

$$E_{x^2-y^2,x^2-y^2}(220) = dd\pi_3$$

$$E_{x^2-y^2,x^2-y^2}(022) = (3dd\sigma_3/4 + dd\pi_3 + 9dd\delta_3/4)/4$$

$$E_{xy,3z^2-r^2}(111) = 2\sqrt{3}\ (dd\pi_1 - dd\delta_1)/9$$

$$E_{xy,3z^2-r^2}(220) = \sqrt{3}\ (dd\delta_3 - dd\sigma_3)/4$$

$$E_{yz,3z^2-r^2}(111) = \sqrt{3}\ (dd\pi_1 - dd\delta_1)/9$$

$$E_{yz,3z^2-r^2}(022) = \sqrt{3}\ (dd\sigma_3 - dd\delta_3)/8$$

$$E_{x^2-y^2,3z^2-r^2}(200) = \sqrt{3}\ (dd\sigma_2 - dd\delta_2)/4$$

$$E_{x^2-y^2,3z^2-r^2}(022) = \sqrt{3}\ (dd\pi_3 - dd\sigma_3/4 - 3dd\delta_3/4)/4$$

$$E_{3z^2-r^2,3z^2-r^2}(200) = (dd\sigma_2 + 3dd\delta_2)/4$$

$$E_{3z^2-r^2,3z^2-r^2}(002) = dd\sigma_2$$

$$E_{3z^2-r^2,3z^2-r^2}(220) = (dd\sigma_3 + 3dd\delta_3)/4$$

$$E_{3z^2-r^2,3z^2-r^2}(022) = (dd\sigma_3/4 + 3dd\pi_3 + 3dd\delta_3/4)/4$$

TABLE X (suite)

Les intégrales d'énergie suivantes sont données pour des raisons de compatibilité avec la table XII.

$$E_{yz,yz}(111) = E_{xy,xy}(111)$$

$$E_{yz,yz}(200) = E_{xy,xy}(002)$$

$$E_{yz,yz}(002) = E_{xy,xy}(200)$$

$$E_{yz,yz}(220) = E_{xy,xy}(022)$$

$$E_{yz,yz}(202) = E_{xy,xy}(022)$$

$$E_{yz,yz}(022) = E_{xy,xy}(220)$$

$$E_{yz,zx}(111) = E_{xy,yz}(111)$$

$$E_{yz,zx}(220) = E_{xy,yz}(202)$$

$$E_{3z^2-r^2,3z^2-r^2}(111) = E_{x^2-y^2,x^2-y^2}(111)$$

TABLE XI

Dérivées par rapport à ρ des intégrales d'énergie pour la structure cc, évaluées à $\rho=1$.

$$\alpha = -\frac{5}{3}(c_{12} - c_{11})/(c_{11} + 2c_{12})$$

$$\beta = 5(c_{11} + c_{12})/(c_{11} + 2c_{12})$$

$$\gamma = -5c_{12}/(c_{11} + 2c_{12})$$

$$\delta = \frac{5}{2} c_{11}/(c_{11} + 2c_{12})$$

$$E'_{xy,xy}(111) = 4(dd\sigma_1 - dd\pi_1/3 - 2dd\delta_1/3)/9 + \alpha E_{xy,xy}(111)$$

$$E'_{xy,xy}(200) = \gamma E_{xy,xy}(200)$$

$$E'_{xy,xy}(002) = \beta E_{xy,xy}(002)$$

$$E'_{xy,xy}(220) = \gamma E_{xy,xy}(220)$$

$$E'_{xy,xy}(022) = (dd\pi_3 - dd\delta_3)/2 + \delta E_{xy,xy}(022)$$

$$E'_{xy,yz}(111) = (-3\,dd\sigma_1 + 7dd\pi_1 - 4dd\delta_1)/27 + \alpha E_{xy,yz}(111)$$

$$E'_{xy,yz}(202) = \delta E_{xy,yz}(202)$$

$$E'_{yz,yz}(111) = 2(-3dd\sigma_1 + dd\pi_1 + 2dd\delta_1)/27 + \alpha E_{xy,xy}(111)$$

$$E'_{yz,yz}(200) = \gamma E_{xy,xy}(002)$$

$$E'_{yz,yz}(002) = \beta E_{xy,xy}(200)$$

$$E'_{yz,yz}(220) = \gamma E_{xy,xy}(022)$$

$$E'_{yz,yz}(202) = (dd\delta_3 - dd\pi_3)/2 + \delta E_{xy,xy}(022)$$

$$E'_{yz,yz}(022) = \delta E_{xy,xy}(220)$$

$$E'_{yz,zx}(111) = 2(3dd\sigma_1 - 7dd\pi_1 + 4dd\delta_1)/27 + \alpha E_{xy,yz}(111)$$

$$E'_{yz,zx}(220) = \gamma E_{xy,yz}(202)$$

$$E'_{yz,x^2-y^2}(111) = (dd\pi_1 - dd\delta_1)/9 + \alpha E_{yz,x^2-y^2}(111)$$

$$E'_{yz,x^2-y^2}(022) = (dd\pi_3 - 3dd\sigma_3/4 - dd\delta_3/4)/2 + \delta E_{xy,x^2-y^2}(022)$$

$$E'_{x^2-y^2,x^2-y^2}(111) = 4(dd\pi_1 - dd\delta_1)/9 + \alpha E_{x^2-y^2,x^2-y^2}(111)$$

TABLE XI (suite)

$$E'_{x^2-y^2,x^2-y^2}(200) = \gamma E_{x^2-y^2,x^2-y^2}(200)$$

$$E'_{x^2-y^2,x^2-y^2}(220) = \gamma E_{x^2-y^2,x^2-y^2}(220)$$

$$E'_{x^2-y^2,x^2-y^2}(022) = 3(dd\sigma_3 - dd\delta_3)/8 + \delta E_{x^2-y^2,x^2-y^2}(022)$$

$$E'_{xy,3z^2-r^2}(111) = 2\sqrt{3}\,(dd\sigma_1 - 2dd\pi_1/3 - dd\delta_1/3)/9 + \alpha E_{xy,3z^2-r^2}(111)$$

$$E'_{xy,3z^2-r^2}(220) = \gamma E_{xy,3z^2-r^2}(220)$$

$$E'_{yz,3z^2-r^2}(111) = \sqrt{3}(-2dd\sigma_1 + 7dd\pi_1/3 - dd\delta_1/3)/9 + \alpha E_{yz,3z^2-r^2}(111)$$

$$E'_{yz,3z^2-r^2}(022) = \sqrt{3}(dd\pi_3 - 3dd\sigma_3/4 - dd\delta_3/4)/2 + \delta E_{yz,3z^2-r^2}(022)$$

$$E'_{x^2-y^2,3z^2-r^2}(200) = \gamma E_{x^2-y^2,3z^2-r^2}(200)$$

$$E'_{x^2-y^2,3z^2-r^2}(022) = \sqrt{3}(dd\sigma_3 - dd\delta_3)/8 + \delta E_{x^2-y^2,3z^2-r^2}(022)$$

$$E'_{3z^2-r^2,3z^2-r^2}(111) = 4(-dd\pi_1 + dd\delta_1)/9 + \alpha E_{x^2-y^2,x^2-y^2}(111)$$

$$E'_{3z^2-r^2,3z^2-r^2}(200) = \gamma E_{3z^2-r^2,3z^2-r^2}(200)$$

$$E'_{3z^2-r^2,3z^2-r^2}(002) = \beta E_{3z^2-r^2,3z^2-r^2}(002)$$

$$E'_{3z^2-r^2,3z^2-r^2}(220) = \gamma E_{3z^2-r^2,3z^2-r^2}(220)$$

$$E'_{3z^2-r^2,3z^2-r^2}(022) = 3(dd\delta_3 - dd\sigma_3)/8 + \delta E_{3z^2-r^2,3z^2-r^2}(022)$$

TABLE XII

Eléments de matrice des opérateurs H_{dd} et $dH_{dd}/d\rho|_{\rho=1}$. Les symboles x, y et z représentent respectivement $\frac{a}{2} k_x$, $\frac{a}{2} k_y$ et $\frac{a}{2} k_z$. Les symboles $D_{mm'}$, $(\underline{R})$ et d doivent être remplacés respectivement par $E_{mm'}$, $(\underline{R})$ et d_o dans le cas de H_{dd} et par $E'_{mm'}$, $(\underline{R})$ et E'_d pour $dH_{dd}/d\rho|_{\rho=1}$.

$a_1 = 2\cos(-x + y + z)$
$a_2 = 2\cos(x - y + z)$
$a_3 = 2\cos(x + y - z)$
$a_4 = 2\cos(x + y + z)$
$b_1 = 2\cos(2x)$
$b_2 = 2\cos(2y)$
$b_3 = 2\cos(2z)$
$c_1 = 2\cos[2(x + y)]$
$c_2 = 2\cos[2(x + z)]$
$c_3 = 2\cos[2(y + z)]$
$c_4 = 2\cos[2(x - y)]$
$c_5 = 2\cos[2(x - z)]$
$c_6 = 2\cos[2(y - z)]$

$\langle xy|xy\rangle : d + D_{xy,xy}(111)(a_1 + a_2 + a_3 + a_4) + D_{xy,xy}(002)$
$\times b_3 + D_{xy,xy}(200)(b_1 + b_2) + D_{xy,xy}(220)(c_1 + c_4) +$
$D_{xy,xy}(022)(c_2 + c_5 + c_3 + c_6)$

$\langle xy|yz\rangle : D_{xy,yz}(111)(a_1 + a_3 - a_2 - a_4) + D_{xy,yz}(202)(c_2 - c_5$

$\langle yz|yz\rangle : d + D_{yz,yz}(111)(a_1 + a_2 + a_3 + a_4) + D_{xy,xy}(200)$
$\times b_2 + D_{yz,yz}(002)b_3 + D_{yz,yz}(200)b_1 + D_{yz,yz}(022)(c_3 + c_6)$
$+ D_{yz,yz}(202)(c_2 + c_5) + D_{yz,yz}(220)(c_1 + c_4)$

$\langle xy|zx\rangle : D_{xy,yz}(111)(a_2 + a_3 - a_1 - a_4) + D_{xy,yz}(202)(c_3 - c_6$

$\langle yz|zx\rangle : D_{yz,zx}(111)(a_1 + a_2 - a_3 - a_4) + D_{yz,zx}(220)(c_1 - c_4$

TABLE XII (suite)

$\langle zx|zx\rangle : d + D_{yz,yz}(111)(a_1 + a_2 + a_3 + a_4) + D_{xy,xy}(200)b_1 + D_{yz,yz}(200)b_2 + D_{yz,yz}(002)b_3 + D_{yz,yz}(202)(c_3 + c_6) + D_{yz,yz}(022)(c_2 + c_5) + D_{yz,yz}(220)(c_1 + c_4)$

$\langle xy|x^2-y^2\rangle : 0$

$\langle yz|x^2-y^2\rangle : D_{yz,x^2-y^2}(111)(a_1 + a_4 - a_2 - a_3) + D_{yz,x^2-y^2}(022)(c_3 - c_6)$

$\langle zx|x^2-y^2\rangle : D_{yz,x^2-y^2}(111)(a_1 + a_3 - a_2 - a_4) + D_{yz,x^2-y^2}(022)(c_5 - c_2)$

$\langle x^2-y^2|x^2-y^2\rangle : d + D_{x^2-y^2,x^2-y^2}(111)(a_1 + a_2 + a_3 + a_4) + D_{x^2-y^2,x^2-y^2}(200)(b_1 + b_2) + D_{xy,xy}(002)b_3 + D_{x^2-y^2,x^2-y^2}(022)(c_2 + c_5 + c_3 + c_6) + D_{x^2-y^2,x^2-y^2}(220)(c_1 + c_4)$

$\langle xy|3z^2-r^2\rangle : D_{xy,3z^2-r^2}(111)(a_1 + a_2 - a_3 - a_4) + D_{xy,3z^2-r^2}(220)(c_1 - c_4)$

$\langle yz|3z^2-r^2\rangle : D_{yz,3z^2-r^2}(111)(a_1 + a_4 - a_2 - a_3) + D_{yz,3z^2-r^2}(022)(c_3 - c_6)$

$\langle zx|3z^2-r^2\rangle : D_{yz,3z^2-r^2}(111)(a_4 + a_2 - a_1 - a_3) + D_{yz,3z^2-r^2}(022)(c_2 - c_5)$

$\langle x^2-y^2|3z^2-r^2\rangle : D_{x^2-y^2,3z^2-r^2}(200)(b_2 - b_1) + D_{x^2-y^2,3z^2-r^2}(022)(c_3 + c_6 - c_2 - c_5)$

TABLE XII (suite 2)

$$\langle 3z^2-r^2 | 3z^2-r^2 \rangle : d + D_{3z^2-r^2,3z^2-r^2}(111)(a_1 + a_2 + a_3 + a_4)$$

$$+ D_{3z^2-r^2,3z^2-r^2}(002)b_3 + D_{3z^2-r^2,3z^2-r^2}(200)(b_1 + b_2)$$

$$+ D_{3z^2-r^2,3z^2-r^2}(220)(c_1 + c_4) + D_{3z^2-r^2,3z^2-r^2}(022)$$

$$\times (c_2 + c_5 + c_3 + c_6)$$

On passe de $dH_{dd}/d\rho|_{\rho=1}$ à $\partial H_{dd}/\partial\rho|_{\rho=1}$ en utilisant la relation (3.22), c'est à dire

$$\partial H_{dd}/\partial\rho|_{\rho=1} = dH_{dd}/d\rho|_{\rho=1} - \sum_{\underline{R}} (i\underline{g}^1(\underline{k}), \underline{R}) \exp(i\underline{k}, \underline{R}) E(\underline{R}) .$$

TABLE XIII

Eléments de matrice des opérateurs H_{ss}, $\partial H_{ss}/\partial\rho|_{\rho=1}$, H_{sd} et $\partial H_{sd}/\partial\rho|_{\rho=1}$ en fonction des vecteurs $\underline{k}_{\underline{g}}$ et $\underline{g}^{1}(\underline{g})$.

$$x(\underline{k}_{\underline{g}}) = \frac{j_2(|\underline{k} - \underline{g}|r_i)}{|\underline{k} - \underline{g}|^2} \exp\left[(E_d - |\underline{k} - \underline{g}|^2)/2\beta \right] \qquad c = \left[\frac{60\pi\Gamma}{\kappa j_2^2(\kappa r_i)}\right]^{\frac{1}{2}}$$

$$\underline{\nabla}x(\underline{k}_{\underline{g}}) = \frac{x}{|\underline{k} - \underline{g}|}\left[r_i \frac{j_1(|\underline{k} - \underline{g}|r_i)}{j_2(|\underline{k} - \underline{g}|r_i)} - |\underline{k} - \underline{g}|/\beta - 5/|\underline{k} - \underline{g}| \right] (k_x - g_x, k_y - g_y, k_z - g_z)$$

$$y_m(\underline{k}_{\underline{g}}) = \begin{vmatrix} (k_x - g_x)(k_y - g_y) \\ (k_y - g_y)(k_z - g_z) \\ (k_z - g_z)(k_x - g_x) \\ \left[(k_x - g_x)^2 - (k_y - g_y)^2 \right]/2 \\ \left[3(k_z - g_z)^2 - |\underline{k} - \underline{g}|^2 \right]/2\sqrt{3} \end{vmatrix} \qquad \underline{\nabla}y_m(\underline{k}_{\underline{g}}) = \begin{vmatrix} k_y - g_y, k_x - g_x, 0 \\ 0, k_z - g_z, k_y - g_y \\ k_z - g_z, 0, k_x - g_x \\ k_x - g_x, g_y - k_y, 0 \\ (g_x - k_x, g_y - k_y, 2k_z - 2g_z)/\sqrt{3} \end{vmatrix}$$

TABLE XIII (suite)

$$(H_{ss})_{\underline{g}\underline{g}'} = |\underline{k} - \underline{g}|^2 \, \delta_{\underline{g}\underline{g}'} + \nu_{\underline{g}\underline{g}'}$$

$$(\partial H_{ss}/\partial\rho|_{\rho=1})_{\underline{g}\underline{g}'} = -2(\underline{k} - \underline{g}, \underline{q}^1(\underline{g}))\delta_{\underline{g}\underline{g}'}$$

$$(H_{sd})_{m\underline{g}} = -\Omega^{-\frac{1}{2}} c x(\underline{k}_{\underline{g}}) y_m(\underline{k}_{\underline{g}})$$

$$(\partial H_{sd}/\partial\rho|_{\rho=1})_{m\underline{g}} = \Omega^{-\frac{1}{2}} c\left[y_m(\underline{k}_{\underline{g}})(\nabla x(\underline{k}_{\underline{g}}), q^1(\underline{g})) + x(\underline{k}_{\underline{g}})(\nabla y_m(\underline{k}_{\underline{g}}), q^1(\underline{g})) + \tfrac{1}{2} \frac{c_{12} - c_{11}}{c_{11} + 2c_{12}} x(k_g) y_m(\underline{k}_{\underline{g}}) \right]$$

l'appendice C suivant le même procédé (Posternak et al., à paraître). Notons pour terminer l'interprétation des deux termes de la formule (6.36). Le premier terme, que l'on notera $\hat{A}'$, représente la contribution à la dérivée de A due au changement du spectre sous distorsion, E_F étant gardé constant. Le second terme représente la contribution à la dérivée de A due au changement du niveau de Fermi sous distorsion, le spectre étant considéré dans la condition d'équilibre $\rho = 1$. Seul le premier terme A' dépend de la direction de la tension uniaxiale.

6.5 Développement des aires extrémales et de leurs dérivées en termes de l'hybridation. Application aux lentilles

Nous avons vu au paragraphe 6.3 qu'il n'est pas possible d'obtenir un accord raisonnable entre l'expérience et le calcul sans introduire l'hybridation (Posternak et al., 1975). Même avec la méthode analytique du paragraphe 6.4, le mécanisme de l'introduction de l'hybridation n'apparaît pas clairement. Pour tenter d'élucider cette question, nous allons mettre en évidence dans les formules (6.33) et (6.36) les contributions dues à l'hybridation (Posternak et al., à paraître). A cet effet, nous allons utiliser la décomposition (2.43) de l'hamiltonien H. Nous avons vu que pour les lentilles tout au moins, l'hybridation V peut raisonnablement être considérée comme une perturbation.

A température nulle, le nombre d'électrons par cellule unité n, qui est indépendant de l'hybridation, s'écrit

$$n = \int_0^{E_F} N_{\{\varepsilon(V)\}}(E)\, dE \quad . \tag{6.39}$$

TABLE XIII (suite)

$$(H_{ss})_{\underline{g}\underline{g}'} = |\underline{k} - \underline{g}|^2 \, \delta_{\underline{g}\underline{g}'} + \nu_{\underline{g}\underline{g}'}$$

$$(\partial H_{ss}/\partial\rho|_{\rho=1})_{\underline{g}\underline{g}'} = -2(\underline{k} - \underline{g}, \underline{q}^1(\underline{g}))\delta_{\underline{g}\underline{g}'}$$

$$(H_{sd})_{m\underline{g}} = -\Omega^{-\frac{1}{2}} c x(\underline{k}_{\underline{g}}) y_m(\underline{k}_{\underline{g}})$$

$$(\partial H_{sd}/\partial\rho|_{\rho=1})_{m\underline{g}} = \Omega^{-\frac{1}{2}} c\left[y_m(\underline{k}_{\underline{g}})(\underline{\nabla} x(\underline{k}_{\underline{g}}), q^1(\underline{g})) + x(\underline{k}_{\underline{g}})(\underline{\nabla} y_m(\underline{k}_{\underline{g}}), q^1(\underline{g})) + \tfrac{1}{2} \frac{c_{12} - c_{11}}{c_{11} + 2c_{12}} x(k_g) y_m(k_{\underline{g}})\right]$$

l'appendice C suivant le même procédé (Posternak et al., à paraître). Notons pour terminer l'interprétation des deux termes de la formule (6.36). Le premier terme, que l'on notera $\hat{A}'$, représente la contribution à la dérivée de A due au changement du spectre sous distorsion, E_F étant gardé constant. Le second terme représente la contribution à la dérivée de A due au changement du niveau de Fermi sous distorsion, le spectre étant considéré dans la condition d'équilibre $\rho = 1$. Seul le premier terme A' dépend de la direction de la tension uniaxiale.

6.5 Développement des aires extrémales et de leurs dérivées en termes de l'hybridation. Application aux lentilles

Nous avons vu au paragraphe 6.3 qu'il n'est pas possible d'obtenir un accord raisonnable entre l'expérience et le calcul sans introduire l'hybridation (Posternak et al., 1975). Même avec la méthode analytique du paragraphe 6.4, le mécanisme de l'introduction de l'hybridation n'apparaît pas clairement. Pour tenter d'élucider cette question, nous allons mettre en évidence dans les formules (6.33) et (6.36) les contributions dues à l'hybridation (Posternak et al., à paraître). A cet effet, nous allons utiliser la décomposition (2.43) de l'hamiltonien H. Nous avons vu que pour les lentilles tout au moins, l'hybridation V peut raisonnablement être considérée comme une perturbation.

A température nulle, le nombre d'électrons par cellule unité n, qui est indépendant de l'hybridation, s'écrit

$$n = \int_0^{E_F} N_{\{\varepsilon(V)\}}(E)\, dE \quad . \tag{6.39}$$

TABLE XIII (suite)

$$(H_{ss})_{\underline{g}\underline{g}'} = |\underline{k} - \underline{g}|^2 \, \delta_{\underline{g}\underline{g}'} + \nu_{\underline{g}\underline{g}'}$$

$$(\partial H_{ss}/\partial\rho|_{\rho=1})_{\underline{g}\underline{g}'} = -2(\underline{k} - \underline{g}, \underline{q}^1(\underline{g}))\delta_{\underline{g}\underline{g}'}$$

$$(H_{sd})_{m\underline{g}} = -\Omega^{-\frac{1}{2}} c x(\underline{k}_{\underline{g}}) y_m(\underline{k}_{\underline{g}})$$

$$(\partial H_{sd}/\partial\rho|_{\rho=1})_{m\underline{g}} = \Omega^{-\frac{1}{2}} c\left[y_m(\underline{k}_{\underline{g}})(\nabla x(\underline{k}_{\underline{g}}), q^1(\underline{g})) + x(\underline{k}_{\underline{g}})(\nabla y_m(\underline{k}_{\underline{g}}), q^1(\underline{g})) + \tfrac{1}{2} \frac{c_{12} - c_{11}}{c_{11} + 2c_{12}} x(k_g) y_m(k_{\underline{g}})\right]$$

l'appendice C suivant le même procédé (Posternak et al., à paraître). Notons pour terminer l'interprétation des deux termes de la formule (6.36). Le premier terme, que l'on notera $\hat{A}'$, représente la contribution à la dérivée de A due au changement du spectre sous distorsion, E_F étant gardé constant. Le second terme représente la contribution à la dérivée de A due au changement du niveau de Fermi sous distorsion, le spectre étant considéré dans la condition d'équilibre $\rho = 1$. Seul le premier terme A' dépend de la direction de la tension uniaxiale.

6.5 Développement des aires extrémales et de leurs dérivées en termes de l'hybridation. Application aux lentilles

Nous avons vu au paragraphe 6.3 qu'il n'est pas possible d'obtenir un accord raisonnable entre l'expérience et le calcul sans introduire l'hybridation (Posternak et al., 1975). Même avec la méthode analytique du paragraphe 6.4, le mécanisme de l'introduction de l'hybridation n'apparaît pas clairement. Pour tenter d'élucider cette question, nous allons mettre en évidence dans les formules (6.33) et (6.36) les contributions dues à l'hybridation (Posternak et al., à paraître). A cet effet, nous allons utiliser la décomposition (2.43) de l'hamiltonien H. Nous avons vu que pour les lentilles tout au moins, l'hybridation V peut raisonnablement être considérée comme une perturbation.

A température nulle, le nombre d'électrons par cellule unité n, qui est indépendant de l'hybridation, s'écrit

$$n = \int_0^{E_F} N_{\{\varepsilon(V)\}}(E)\, dE \quad . \tag{6.39}$$

La densité d'état, qui est donnée par la relation (5.18), est une fonctionnelle de l'hamiltonien H et par conséquent de l'hybridation V. Il en découle que

$$E_F = E_F(V) \quad . \tag{6.40}$$

Nous pouvons donc écrire en toute généralité les deux développements suivants

$$A(H_o+V) = A_o + \left(\frac{dA}{dV}\Big|_{V=0}, V\right) + \tfrac{1}{2}\left(\frac{d^{\otimes 2}A}{dV^{\otimes 2}}\Big|_{V=0}, V^{\otimes 2}\right) + \ldots , \tag{6.41}$$

$$E_F(H_o+V) = E_F^o + \left(\frac{dE_F}{dV}\Big|_{V=0}, V\right) + \tfrac{1}{2}\left(\frac{d^{\otimes 2}E_F}{dV^{\otimes 2}}\Big|_{V=0}, V^{\otimes 2}\right) + \ldots . \tag{6.42}$$

Dans ces développements, les produits scalaires sont écrits sous une forme concise. On a par exemple

$$\left(\frac{d^{\otimes 2}A}{dV^{\otimes 2}}\Big|_{V=0}, V^{\otimes 2}\right) = \sum_{ijmn} \left\{\frac{\Omega}{(2\pi)^3}\right\}^2 \iint_{ZB} \frac{d^2A}{dV_{ij}(\underline{k})dV_{mn}(\underline{k}')}\Big|_{V=0} \times V_{ij}(\underline{k})V_{mn}(\underline{k}')\, d^3k d^3k' \quad . \tag{6.43}$$

Nous voulons maintenant évaluer les termes de (6.41) et (6.42), en nous limitant au second ordre en V. De (6.33), nous tirons

$$\frac{dA}{dV}\Big|_{V=0} = -\int_C \frac{dk_y}{dV}\Big|_{V=0} dk_x \quad . \tag{6.44}$$

Utilisant (6.32), en tenant compte de (6.40), on obtient

$$\frac{dk_y}{dV}\Big|_{V=0} = -\frac{1}{\varepsilon^{(o)}_{n,y}} \frac{d\varepsilon_n}{dV}\Big|_{V=0} + \frac{1}{\varepsilon^{(o)}_{n,y}} \frac{dE_F}{dV}\Big|_{V=0} \quad . \tag{6.45}$$

Pour calculer le deuxième terme du second membre de (6.45), nous dérivons (6.39) par rapport à V, d'où

$$\left.\frac{dE_F}{dV}\right|_{V=0} = -\frac{1}{N_{\{\varepsilon(0)\}}(E_F^0)} \int_0^{E_F^0} \left.\frac{dN}{dV}\right|_{V=0} dE \qquad (6.46)$$

et, en dérivant encore (5.18), nous avons

$$\left.\frac{dN}{dV}\right|_{V=0} = \sum_{n'} \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \int_{ZB} \left.\frac{\delta N}{\delta \varepsilon_{n'}(\underline{k}')}\right|_{V=0} \left.\frac{d\varepsilon_{n'}(\underline{k}')}{dV}\right|_{V=0} d^3k' \qquad (6.47)$$

où la dérivée fonctionnelle, telle qu'elle est définie par exemple chez Kato et al. (1960), est donnée par

$$\frac{\delta N}{\delta \varepsilon_{n'}(\underline{k}')} = -\frac{\partial}{\partial E}\,\delta(E - \varepsilon_{n'}(\underline{k}')) \quad . \qquad (6.48)$$

Faisant maintenant usage de (2.47), (2.48) et (2.49), nous obtenons $d\varepsilon_n/dV\,|_{V=0} = 0$. En remplaçant successivement dans (6.47), (6.46), (6.45) et (6.44), nous avons alors le résultat suivant

$$\left.\frac{dE_F}{dV}\right|_{V=0} = 0 \quad ,$$
$$\left.\frac{dA}{dV}\right|_{V=0} = 0 \quad . \qquad (6.49)$$

Les termes du premier ordre en V dans (6.41) et (6.42) sont donc nuls, ainsi que tous les autres termes d'ordre impair. Passons au second ordre en V. Nous avons

$$\left.\frac{d^{\otimes 2}A}{dV^{\otimes 2}}\right|_{V=0} = -\int_C \left.\frac{d^{\otimes 2}k_y}{dV^{\otimes 2}}\right|_{V=0} dk_x \quad . \qquad (6.50)$$

En dérivant deux fois (6.32a), en tenant compte de (6.40) et du résultat (6.49), on obtient

$$\left.\frac{d^{\otimes 2} k_y}{dV^{\otimes 2}}\right|_{V=0} = -\frac{1}{\varepsilon^{(o)}_{n,y}} \left.\frac{d^{\otimes 2}\varepsilon_n}{dV^{\otimes 2}}\right|_{V=0} + \frac{1}{\varepsilon^{(o)}_{n,y}} \left.\frac{d^{\otimes 2}E_F}{dV^{\otimes 2}}\right|_{V=0} \qquad (6.51)$$

avec

$$\left.\frac{d^{\otimes 2}E_F}{dV^{\otimes 2}}\right|_{V=0} = -\frac{1}{N_{\{\varepsilon(o)\}}(E_F^o)} \int_0^{E_F^o} \left.\frac{d^{\otimes 2}N}{dV^{\otimes 2}}\right|_{V=0} dE \ . \qquad (6.52)$$

En substituant maintenant (6.51) dans (6.50), puis (6.50) dans (6.41), nous avons

$$A = A_o + \tfrac{1}{2} \int_C \frac{1}{\varepsilon^{(o)}_{n,y}} \left(\left.\frac{d^{\otimes 2}\varepsilon_n}{dV^{\otimes 2}}\right|_{V=0}, V^{\otimes 2} \right) dk_x - \tfrac{1}{2} \left(\left.\frac{d^{\otimes 2}E_F}{dV^{\otimes 2}}\right|_{V=0}, V^{\otimes 2} \right) \int_C \frac{dk_x}{\varepsilon^{(o)}_{n,y}} + \dots \ . \qquad (6.53)$$

Le premier produit scalaire du second membre de (6.53) n'est autre que $2\,\varepsilon_n^{(2)}$, soit le double de la correction du second ordre à l'énergie $\varepsilon_n^{(o)}$ due à V. L'expression de $\varepsilon_n^{(2)}$ est donnée par (2.49) et (2.51). Comme ce facteur apparaît dans une intégrale sur l'orbite, où V satisfait partout les conditions d'applicabilité de la théorie des perturbations, il n'y a pas de difficultés d'évaluation de la première intégrale.

Le deuxième produit scalaire est $2E_F^{(2)}$, où $E_F^{(2)}$ est la correction au second ordre à l'énergie de Fermi non perturbée E_F^o. Utilisant (6.52), on obtient

$$\left(\left.\frac{d^{\otimes 2}E_F}{dV^{\otimes 2}}\right|_{V=0}, V^{\otimes 2} \right) = -\frac{1}{N_{\{\varepsilon(o)\}}(E_F^o)} \int_0^{E_F^o} \left(\left.\frac{d^{\otimes 2}N}{dV^{\otimes 2}}\right|_{V=0}, V^{\otimes 2} \right) dE \qquad (6.54)$$

où l'on a

$$\left.\frac{d^{\otimes 2}N}{dV^{\otimes 2}}\right|_{V=0} = \sum_{n'} \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \int_{ZB} \left.\frac{\delta N}{\delta \varepsilon_{n'}(\underline{k}')}\right|_{V=0} \left.\frac{d^{\otimes 2}\varepsilon_{n'}(\underline{k}')}{dV^{\otimes 2}}\right|_{V=0} d^3k' \quad (6.55)$$

On voit que (6.54) diverge, car ce terme fait intervenir par l'intermédiaire de (6.55) une intégrale de $\varepsilon_n^{(2)}$ sur toute la zone de Brillouin. Or nous savons bien que l'hybridation ne peut pas être considérée comme une perturbation pour tous les vecteurs $\underline{k}$. Une telle intégrale sur l'espace réciproque pourrait éventuellement être calculée au sens de la valeur principale, mais les méthodes numériques sont encore à élaborer (Gilat 1975)). Pour le moment, nous ferons l'approximation suivante

$$\tfrac{1}{2}\left(\left.\frac{d^{\otimes 2}N}{dV^{\otimes 2}}\right|_{V=0}, V^{\otimes 2} \right) \simeq N_{\{\varepsilon(V)\}}(E) - N_{\{\varepsilon(0)\}}(E) \quad (6.56)$$

d'où, au moyen de (6.54),

$$\tfrac{1}{2}\left(\left.\frac{d^{\otimes 2}E_F}{dV^{\otimes 2}}\right|_{V=0}, V^{\otimes 2} \right) \simeq -\frac{1}{N_{\{\varepsilon(0)\}}(E_F^0)} \times \int_0^{E_F^0} \left(N_{\{\varepsilon(V)\}}(E) - N_{\{\varepsilon(0)\}}(E) \right) dE = \Delta E_F(E_F^0) . \quad (6.57)$$

En remplaçant dans (6.53) et (6.42), nous obtenons les résultats finals

$$\tilde{A} = A_o + \int_C \frac{\varepsilon_n^{(2)}}{\varepsilon_{n,y}^{(o)}} dk_x - \Delta E_F(E_F^0) \int_C \frac{dk_x}{\varepsilon_{n,y}^{(o)}} , \quad (6.58)$$

$$E_F \simeq E_F^0 + \Delta E_F(E_F^0) . \quad (6.59)$$

Il est important de noter ici que E_F^0, qui apparaît dans les

seconds membres de (6.58) et (6.59), est un paramètre sans signification physique; le couplage, appelé hybridation, est en effet toujours présent, et seul le niveau de Fermi E_F peut être mis en relation avec l'expérience. Il en découle que pour chaque valeur du nombre d'électrons n, $N_{\{\varepsilon(o)\}}(E)$, la densité d'états pour V = 0, doit être normalisée au moyen de la relation suivante

$$n = \int_0^{E_F} N_{\{\varepsilon(V)\}}(E)\, dE = \int_0^{E_F^o} \lambda N_{\{\varepsilon(0)\}}(E)\, dE \qquad (6.60)$$

où λ est un facteur de normalisation. Ainsi, pour tout n donné, il résulte de (6.60) une équation du type: $\lambda = f(\lambda)$, puisque E_F dépend aussi de λ par l'intermédiaire de (6.59) et (6.57). On résout numériquement une équation non linéaire de ce type au moyen de la méthode itérative de Wegstein (1960), par exemple. L'interprétation des différents termes du second membre de (6.58) se fait de la manière suivante: A_o, que l'on écrira aussi $A^{\varepsilon(o)}$, est la contribution à l'aire extrémale due au spectre non perturbé $\varepsilon^{(o)}$, la valeur du paramètre E_F^o étant reliée à l'énergie de Fermi E_F par (6.59). Le second terme, que l'on notera $A^{\varepsilon^{(2)}}$ représente la contribution à l'aire extrémale due à la correction du second ordre $\varepsilon^{(2)}$ au spectre non perturbé. Le troisième terme enfin, que l'on écrira $A^{\varepsilon - \varepsilon^{(o)}}$, est la contribution à l'aire extrémale provenant de la correction ΔE_F apportée à E_F^o pour obtenir la valeur E_F du niveau de Fermi.

Un développement jusqu'au second ordre en V, de même type que (6.41) et (6.42), peut aussi être effectué pour $dA/d\rho\big|_{\rho=1}$ et $dE_F/d\rho\big|_{\rho=1}$. Nous ne le donnerons pas ici, car il est long et compliqué, et de plus se prête mal à une application numérique.

Les complications proviennent avant tout des contributions à la dérivée de l'aire extrémale, qui ne dépendent pas de la direction de la tension uniaxiale. Nous allons voir cependant que la partie anisotrope de la dérivée de l'aire par rapport à ρ est déjà contenue en bonne approximation, dans l'expression $\tilde{A}'$ ci-dessous, où l'on ne considère que deux termes du développement complet au second ordre en V

$$\tilde{A}' = \int_C \frac{\varepsilon^{(o)}_{n,\rho}|_{\rho=1}}{\varepsilon^{(o)}_{n,y}} dk_x + \int_C \frac{\varepsilon^{(2)}_{n,\rho}|_{\rho=1}}{\varepsilon^{(o)}_{n,y}} dk_x \quad . \qquad (6.61)$$

E^o_F, dont dépend le second membre de (6.61), est bien entendu lié au niveau de Fermi E_F par la relation (6.59). Le premier terme du second membre, que nous désignerons par $A'^{\varepsilon(o)}$, représente la contribution à la dérivée de A due au changement sous l'effet de la distorsion du spectre non perturbé. Le second terme, qui sera écrit $A'^{\varepsilon(2)}$, est la contribution à la dérivée de A résultant du changement, par distorsion, de la correction du spectre au deuxième ordre en l'hybridation.

Pour appliquer les relations (6.58), (6.59) et (6.61), il faut calculer, le long de l'orbite, les quantités $\varepsilon^{(o)}_{n,y}$, $\varepsilon^{(2)}_{n}$, $\varepsilon^{(o)}_{n,\rho}$ et $\varepsilon^{(2)}_{n,\rho}$. Ces dernières peuvent être obtenues directement à partir des tables X à XIII et de (2.57). On a par exemple

$$\varepsilon^{(2)}_{n,\rho} = \sum_{m\neq n} \{ \frac{2V_{nm}V'_{mn}}{\varepsilon^{(o)}_n - \varepsilon^{(o)}_m} - \frac{V_{nm}V_{mn}}{(\varepsilon^{(o)}_n - \varepsilon^{(o)}_m)^2} (\varepsilon^{(o)}_{n,\rho} - \varepsilon^{(o)}_{m,\rho}) \} \quad . \qquad (6.62)$$

Nous avons utilisé pour ces calculs les paramètres du molybdène que nous avions introduits au paragraphe 6.3, et qui sont réunis dans la table VIII. Seuls les premiers et seconds voisins dans l'espace direct ont été retenus. L'ensemble de vecteurs du réseau réciproque est donné, en unités de $2\pi/a$, par

seconds membres de (6.58) et (6.59), est un paramètre sans signification physique; le couplage, appelé hybridation, est en effet toujours présent, et seul le niveau de Fermi E_F peut être mis en relation avec l'expérience. Il en découle que pour chaque valeur du nombre d'électrons n, $N_{\{\varepsilon(o)\}}(E)$, la densité d'états pour V = 0, doit être normalisée au moyen de la relation suivante

$$n = \int_0^{E_F} N_{\{\varepsilon(V)\}}(E)\, dE = \int_0^{E_F^o} \lambda N_{\{\varepsilon(0)\}}(E)\, dE \qquad (6.60)$$

où λ est un facteur de normalisation. Ainsi, pour tout n donné, il résulte de (6.60) une équation du type: $\lambda = f(\lambda)$, puisque E_F dépend aussi de λ par l'intermédiaire de (6.59) et (6.57). On résout numériquement une équation non linéaire de ce type au moyen de la méthode itérative de Wegstein (1960), par exemple. L'interprétation des différents termes du second membre de (6.58) se fait de la manière suivante: A_o, que l'on écrira aussi $A^{\varepsilon(o)}$, est la contribution à l'aire extrémale due au spectre non perturbé $\varepsilon^{(o)}$, la valeur du paramètre E_F^o étant reliée à l'énergie de Fermi E_F par (6.59). Le second terme, que l'on notera $A^{\varepsilon^{(2)}}$ représente la contribution à l'aire extrémale due à la correction du second ordre $\varepsilon^{(2)}$ au spectre non perturbé. Le troisième terme enfin, que l'on écrira $A^{\varepsilon - \varepsilon^{(o)}}$, est la contribution à l'aire extrémale provenant de la correction ΔE_F apportée à E_F^o pour obtenir la valeur E_F du niveau de Fermi.

Un développement jusqu'au second ordre en V, de même type que (6.41) et (6.42), peut aussi être effectué pour $dA/d\rho\big|_{\rho=1}$ et $dE_F/d\rho\big|_{\rho=1}$. Nous ne le donnerons pas ici, car il est long et compliqué, et de plus se prête mal à une application numérique.

Les complications proviennent avant tout des contributions à la dérivée de l'aire extrémale, qui ne dépendent pas de la direction de la tension uniaxiale. Nous allons voir cependant que la partie anisotrope de la dérivée de l'aire par rapport à ρ est déjà contenue en bonne approximation, dans l'expression $\tilde{A}'$ ci-dessous, où l'on ne considère que deux termes du développement complet au second ordre en V

$$\tilde{A}' = \int_C \frac{\varepsilon^{(o)}_{n,\rho}\big|_{\rho=1}}{\varepsilon^{(o)}_{n,y}}\, dk_x + \int_C \frac{\varepsilon^{(2)}_{n,\rho}\big|_{\rho=1}}{\varepsilon^{(o)}_{n,y}}\, dk_x \quad . \tag{6.61}$$

E^o_F, dont dépend le second membre de (6.61), est bien entendu lié au niveau de Fermi E_F par la relation (6.59). Le premier terme du second membre, que nous désignerons par $A'^{\varepsilon(o)}$, représente la contribution à la dérivée de A due au changement sous l'effet de la distorsion du spectre non perturbé. Le second terme, qui sera écrit $A'^{\varepsilon(2)}$, est la contribution à la dérivée de A résultant du changement, par distorsion, de la correction du spectre au deuxième ordre en l'hybridation.

Pour appliquer les relations (6.58), (6.59) et (6.61), il faut calculer, le long de l'orbite, les quantités $\varepsilon^{(o)}_{n,y}$, $\varepsilon^{(2)}_{n}$, $\varepsilon^{(o)}_{n,\rho}$ et $\varepsilon^{(2)}_{n,\rho}$. Ces dernières peuvent être obtenues directement à partir des tables X à XIII et de (2.57). On a par exemple

$$\varepsilon^{(2)}_{n,\rho} = \sum_{m\neq n} \left\{ \frac{2V_{nm}V'_{mn}}{\varepsilon^{(o)}_n - \varepsilon^{(o)}_m} - \frac{V_{nm}V_{mn}}{(\varepsilon^{(o)}_n - \varepsilon^{(o)}_m)^2} (\varepsilon^{(o)}_{n,\rho} - \varepsilon^{(o)}_{m,\rho}) \right\} . \tag{6.62}$$

Nous avons utilisé pour ces calculs les paramètres du molybdène que nous avions introduits au paragraphe 6.3, et qui sont réunis dans la table VIII. Seuls les premiers et seconds voisins dans l'espace direct ont été retenus. L'ensemble de vecteurs du réseau réciproque est donné, en unités de $2\pi/a$, par

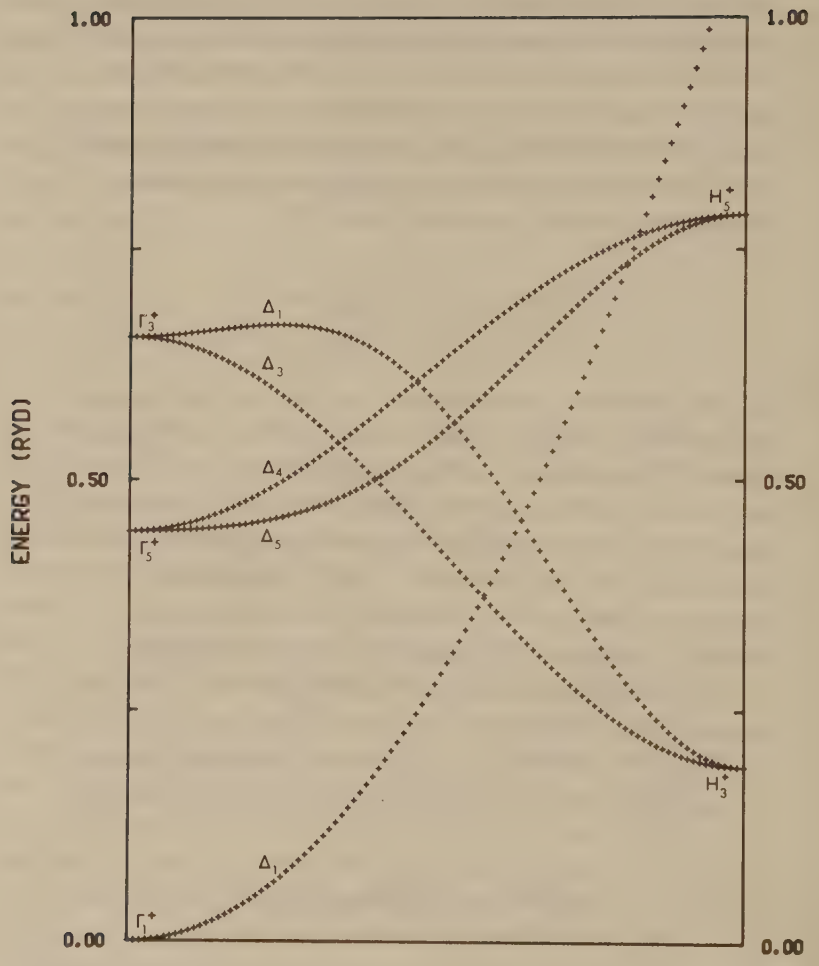


Fig. 21 Structure de bande du molybdène dans la direction Δ. L'hybridation a été négligée.

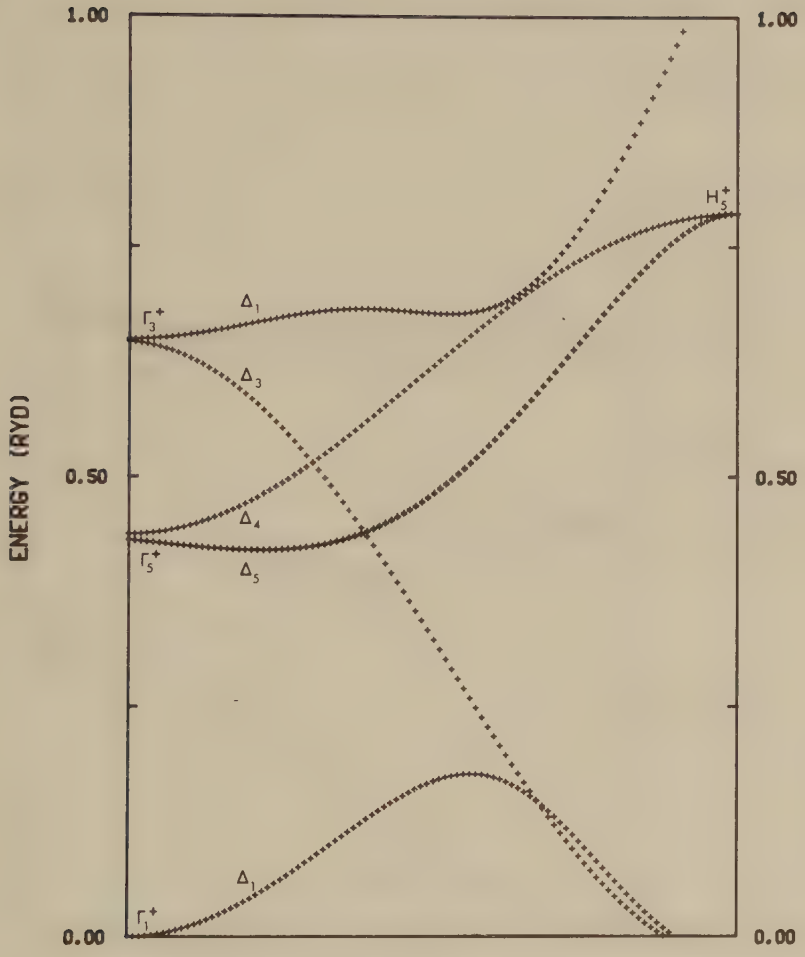


Fig. 22 Structure de bande du molybdène dans la direction Δ, compte tenu de l'hybridation.

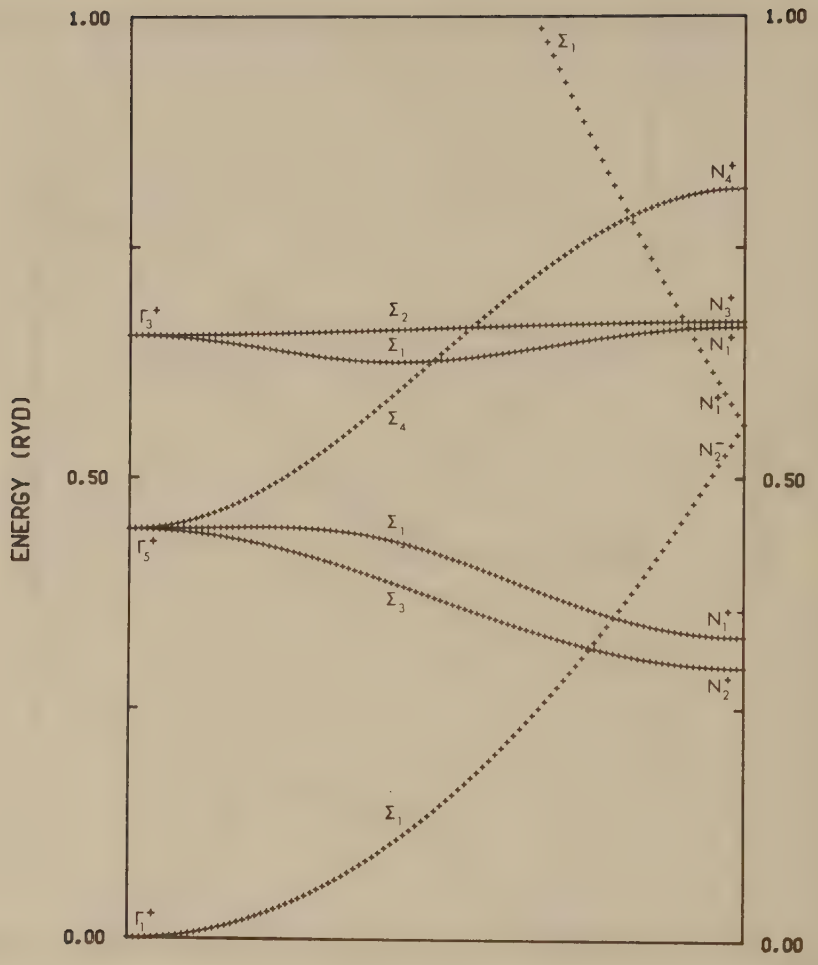


Fig. 23 Structure de bande du molybdène dans la direction Σ. L'hybridation a été négligée.

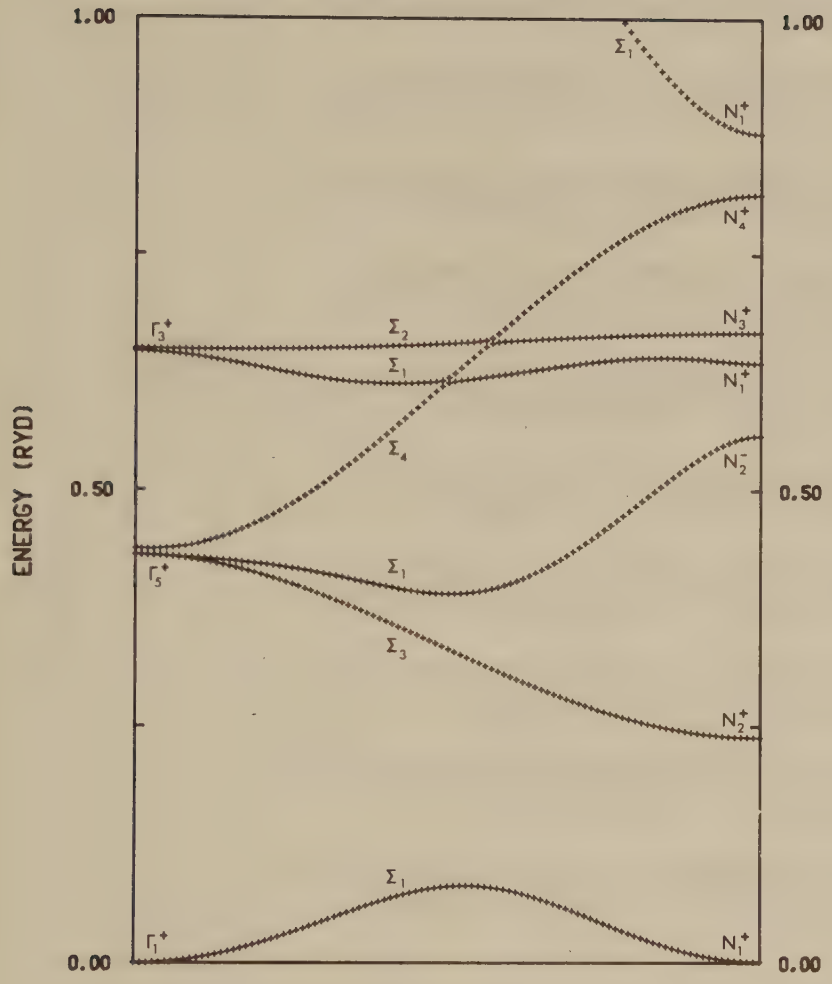


Fig. 24 Structure de bande du molybdène dans la direction Σ, compte tenu de l'hybridation.

TABLE XV

Densité d'états totale du molybdène, calculée par la méthode de Gilat

ENERGY (RYDBERG)	NORMALIZED N (E) HISTOGRAM CHANNELS									
0.000	.764	.839	.902	.981	1.084	1.433	1.801	1.994	2.149	2.294
.010	2.409	2.528	2.672	2.802	2.928	3.038	3.130	3.210	3.298	3.407
.020	3.517	3.631	3.738	3.832	3.932	4.031	4.108	4.191	4.278	4.367
.030	4.455	4.553	4.654	4.746	4.847	4.940	5.030	5.122	5.218	5.301
.040	5.391	5.490	5.583	5.673	5.754	5.858	5.958	6.072	6.182	6.273
.050	6.370	6.472	6.578	6.683	6.784	6.890	7.001	7.125	7.209	7.317
.060	7.431	7.571	7.725	7.837	7.945	8.086	8.234	8.373	8.538	8.667
.070	8.823	8.983	9.119	9.330	9.533	9.685	9.910	10.209	10.506	10.742
.080	11.210	11.801	12.319	12.242	12.253	12.317	12.298	12.339	12.329	12.370
.090	12.384	12.484	12.536	12.513	12.493	12.467	12.536	12.636	12.689	12.719
.100	12.746	12.776	12.903	13.024	13.049	13.067	13.192	13.329	13.511	13.763
.110	14.044	14.142	13.997	13.947	13.934	13.838	13.815	13.827	13.728	13.664
.120	13.660	13.617	13.564	13.516	13.529	13.463	13.434	13.398	13.342	13.299
.130	13.249	13.217	13.158	13.057	13.006	13.015	12.975	12.961	12.960	12.908
.140	12.842	12.748	12.676	12.609	12.580	12.564	12.531	12.496	12.427	12.347
.150	12.303	12.284	12.198	12.135	12.079	12.024	11.946	11.889	11.858	11.828
.160	11.831	11.760	11.647	11.554	11.503	11.462	11.426	11.405	11.439	11.515
.170	11.498	11.380	11.286	11.279	11.528	12.018	12.512	10.821	9.304	8.749
.180	8.169	7.906	7.691	7.365	7.081	6.945	6.842	6.741	6.759	6.649
.190	6.488	6.384	6.307	6.228	6.125	6.027	5.990	5.976	5.941	5.805
.200	5.689	5.678	5.716	5.538	5.346	5.148	5.023	4.940	4.856	4.741
.210	4.666	4.621	4.583	4.521	4.428	4.382	4.351	4.335	4.307	4.278
.220	4.264	4.262	4.269	4.272	4.251	4.226	4.181	4.142	4.129	4.153
.230	4.225	4.270	4.294	4.399	4.518	4.684	4.770	4.776	4.738	4.801
.240	5.041	5.369	5.606	5.757	5.981	6.445	7.281	8.258	8.873	9.145
.250	9.565	9.972	10.149	10.321	10.792	13.717	16.920	20.591	22.988	29.758
.260	30.998	30.108	27.901	27.089	25.987	25.275	24.718	24.154	23.541	22.877
.270	21.944	21.070	20.597	20.119	19.532	18.923	18.209	17.611	16.796	16.260
.280	15.834	15.442	15.138	14.915	14.682	14.437	14.217	13.999	13.751	13.451
.290	13.040	12.653	12.405	12.253	12.187	12.074	11.930	11.801	11.675	11.597
.300	11.425	11.239	11.103	10.981	10.843	10.707	10.563	10.366	10.169	10.015
.310	9.965	9.952	9.906	9.861	9.816	9.792	9.903	10.634	11.232	11.769
.320	11.983	12.322	12.235	12.281	12.241	12.157	12.102	12.011	11.925	11.808
.330	11.802	11.907	12.017	12.073	12.073	12.069	12.104	12.109	12.056	12.053
.340	12.059	12.109	12.171	12.240	12.352	12.460	12.549	12.628	12.663	12.732
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]

.370										
.380	14.787	15.132	15.348	15.717	16.065	16.423	16.806	17.095	17.349	17.601
.390	17.944	18.376	18.865	19.310	19.965	20.891	22.374	23.475	23.684	24.310
.400	24.378	24.112	23.820	22.971	22.202	21.546	20.925	20.486	20.360	20.123
.410	19.904	19.360	18.566	17.826	17.376	16.998	16.637	16.323	15.991	15.658
.420	15.405	15.187	14.984	14.760	14.506	14.330	14.203	14.048	13.820	13.677
.430	13.6-0	13.661	13.463	13.243	13.035	12.877	12.834	12.792	12.736	13.021
.440	12.492	11.492	10.592	9.929	9.225	8.837	8.435	7.941	7.451	7.042
.450	6.691	6.436	6.227	6.068	5.952	5.856	5.760	5.669	5.588	5.509
.460	5.443	5.367	5.293	5.237	5.356	5.310	5.306	5.276	5.194	5.171
.470	5.152	5.132	5.093	5.066	5.034	4.983	4.931	4.879	4.844	4.834
.480	4.826	4.799	4.754	4.709	4.673	4.660	4.660	4.649	4.635	4.619
.490	4.606	4.592	4.569	4.547	4.529	4.519	4.518	4.488	4.470	4.463
.500	4.461	4.459	4.454	4.445	4.431	4.419	4.420	4.422	4.430	4.440
.510	4.442	4.44-	4.461	4.456	4.440	4.423	4.431	4.457	4.486	4.481
.520	4.475	4.473	4.487	4.515	4.547	4.560	4.552	4.565	4.591	4.627
.530	4.663	4.691	4.712	4.737	4.744	4.746	4.771	4.799	4.839	4.885
.54	4.915	4.939	4.993	5.045	5.095	5.128	5.137	5.166	5.227	5.300
.550	5.377	5.447	5.495	5.527	5.567	5.650	5.738	5.926	6.248	6.572
.560	6.898	7.266	7.707	8.084	8.628	9.067	9.391	9.451	9.375	9.404
.570	9.-50	9.520	9.626	9.771	9.907	9.966	9.909	9.911	9.962	10.017
.580	10.053	10.121	10.233	10.379	10.510	10.609	10.740	10.866	10.889	10.974
.590	11.016	11.149	11.257	11.367	11.490	11.612	11.718	11.823	11.935	12.050
.600	12.188	12.307	12.387	12.491	12.673	12.809	12.927	13.106	13.268	13.399
.610	13.555	13.714	13.870	14.025	14.212	14.392	14.551	14.696	14.924	15.096
.620	15.338	15.571	15.801	16.047	16.268	16.552	16.839	17.111	17.425	17.724
.630	17.966	18.277	18.615	18.874	19.183	19.428	20.112	20.219	19.866	19.841
.640	19.979	20.739	20.367	20.174	20.143	20.120	20.827	20.736	20.393	20.496
.650	20.246	20.173	21.500	20.930	20.779	20.889	20.811	22.019	21.594	21.661
.660	20.960	21.943	20.392	19.325	17.983	17.324	17.131	17.047	17.167	17.617
.670	18.511	20.225	21.499	21.955	22.315	22.866	23.444	24.239	24.541	25.532
.680	26.456	27.188	28.580	31.535	33.728	37.933	44.001	50.720	53.597	59.941
.690	67.949	84.071	132.557	118.456	83.853	58.030	45.788	38.552	38.422	39.693
.700	45.245	41.084	29.884	22.176	19.484	18.218	17.307	16.621	15.960	15.503
.710	14.922	14.510	14.104	13.720	13.438	13.220	13.003	12.762	12.526	12.339
.720	12.128	11.881	11.669	11.545	11.370	11.293	11.182	11.045	10.892	10.783
.730	10.693	10.619	10.530	10.445	10.380	10.323	10.264	10.132	10.001	9.947
.740	9.858	9.851	9.824	9.764	9.716	9.671	9.641	9.604	9.583	9.561
.750	9.531	9.513	9.479	9.424	9.366	9.304	9.282	9.261	9.313	9.338
.760	9.318	9.301	9.291	9.276	9.283	9.289	9.300	9.295	9.292	9.286
.770	9.275	9.254	9.232	9.281	9.316	9.415	9.441	9.446	9.458	9.482
.780	9.514	9.542	9.571	9.604	9.635	9.645	9.655	9.682	9.766	9.900
.790	9.951	10.026	10.127	10.210	10.239	10.274	10.254	10.326	10.409	10.562
.800	10.672	10.874	11.086	11.024	10.922	11.338	11.466	10.877	10.360	10.007
.810	9.736	9.549	9.358	9.199	9.038	8.948	8.871	8.841	8.769	8.669
.820	8.605	8.520	8.519	8.567	8.609	8.724	8.861	9.058	9.344	9.594
.830	9.893	10.235	10.565	10.456	9.596	9.140	9.055	8.974	8.878	8.729
.840	8.552	8.447	8.415	8.359	8.335	8.315	8.282	8.221	8.151	8.098
.850	8.077	8.046	8.034	8.028	8.013	7.991	7.973	7.952	7.926	7.906
.860	7.900	7.892	7.891	7.888	7.878	7.871	7.871	7.874	7.877	7.880
.870	7.888	7.897	7.906	7.914	7.933	7.961	7.997	8.036	8.067	8.095
.880	8.128	8.174	8.243	8.322	8.390	8.460	8.556	8.698	8.891	9.091
.890	9.294	9.553	9.986	10.504	11.310	12.459	19.266	18.225	16.220	16.016
	18.558	21.003	14.502	13.281	12.844	11.717	10.985	10.394	9.258	8.516
	8.229	7.769	7.050	6.663	6.337	5.855	5.261	4.607	4.012	3.427

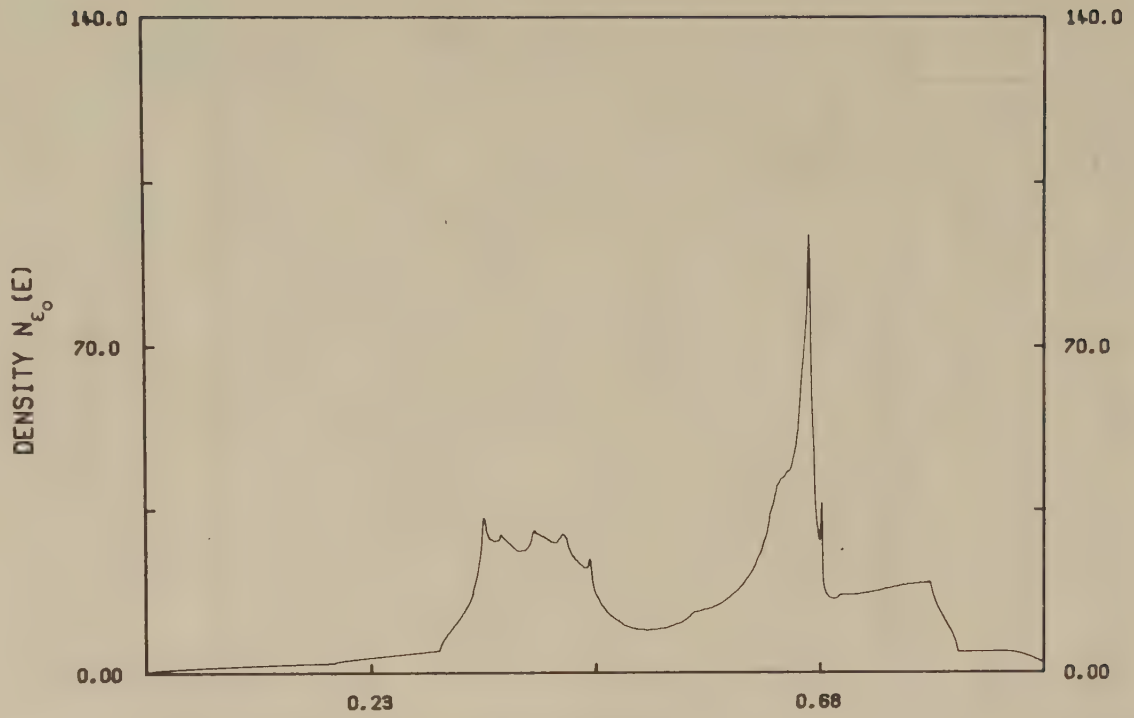


Fig. 25 Densité d'états du molybdène calculée par la méthode de Gilat (N_k = 1938, N_E = 900). L'hybridation a été négligée.

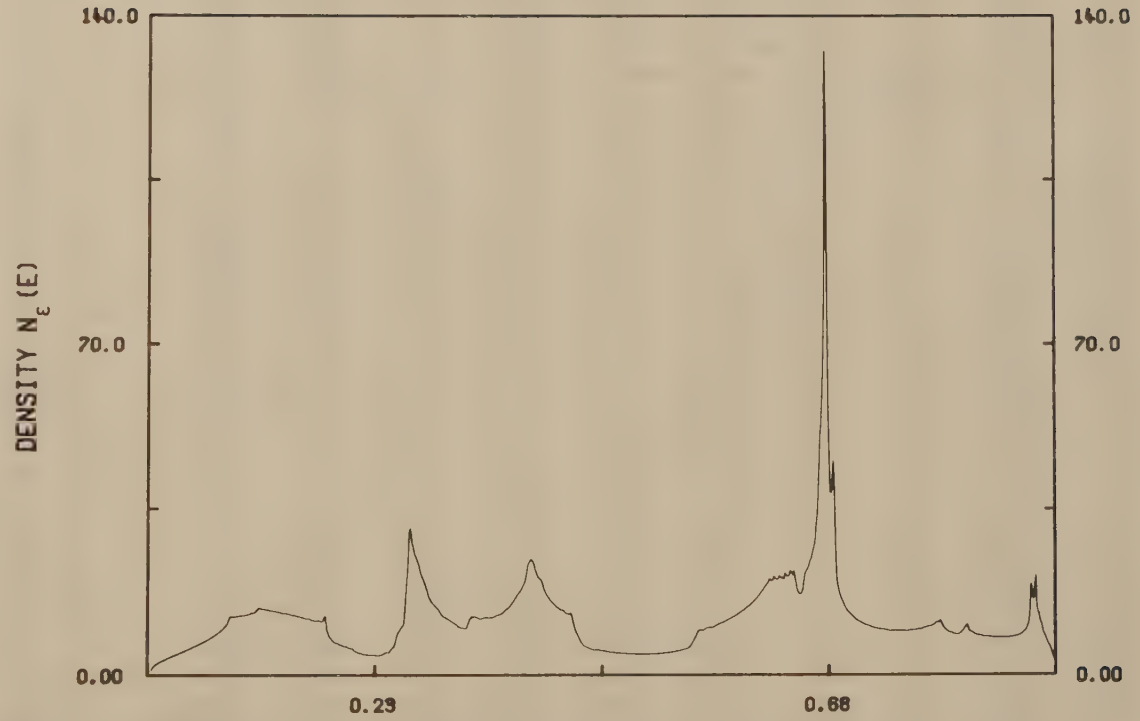


Fig. 26 Densité d'états du molybdène calculée par la méthode de Gilat (N_k = 1938, N_E = 900), compte tenu de l'hybridation.

$$(0,0,0) \quad (1,1,0) \quad (1,-1,0) \quad (1,0,1)$$
$$(1,0,-1) \quad (0,1,1) \quad (2,0,0) \quad . \tag{6.63}$$

Cet ensemble convient au domaine irréductible de la figure 15, et à la lentille sur {100}. Pour la lentille sur {001}, il faut utiliser les vecteurs correspondants.

Résultats: Nous avons représenté sur les figures 21 à 24 la structure de bande du molybdène, sans et avec hybridation, calculée au moyen de notre modèle le long des directions ΓH et ΓN. Le niveau de Fermi correspond approximativement à 0,54 Ryd. Remarquons que les branches Δ_3 et Δ_4, qui définissent la lentille dans la direction ΓH, ne sont pas affectées profondément par l'hybridation dans la région du niveau de Fermi. La même constatation est valable pour la branche Σ_1 qui définit l'ellipsoïde de trous centré en N. Les densités d'états, sans et avec hybridation, sont données dans les tables XIV et XV, et les histogrammes correspondants sont représentés sur les figures 25 et 26. Le calcul a été effectué en adaptant à notre problème le programme GNU de Raubenheimer et Gilat (1966). Nous avons utilisé un pas de 0,001 Ryd avec un domaine d'énergie s'étendant de 0 à 0,9 Ryd, ce qui donne une résolution N_E de 900. Le nombre N_k de microcellules dans le domaine irréductible de la zone de Brillouin (1/48 ZB) est de 1938, ce qui correspond à une résolution optimale d'environ 1900. Cette dernière étant très supérieure à notre résolution effective, nous en déduisons que l'incertitude relative sur la densité d'états est inférieure à 0,1 %.

La normalisation de la densité d'états sans hybridation par rapport à la densité d'états totale a été faite selon la relation (6.60). Sans entrer dans le détail des nombreuses singularités que l'on peut déceler en étudiant ces courbes de densité d'états, notons cependant la présence du grand pic vers 0,66 Ryd,

que l'on peut attribuer, en partie au moins, à l'existence de niveaux Σ_1 et Σ_2 très plats. Dans la figure 27, nous avons représenté les différents termes $A^{\varepsilon(o)}$, $A^{\varepsilon(2)}$ et $A^{\varepsilon-\varepsilon(o)}$ de l'expression approximative (6.58), en fonction du paramètre E_F^o. L'aire extrémale considérée est toujours celle qui a été décrite au paragraphe (6.2). Nous avons aussi représenté sur cette figure $A_C^{\varepsilon-\varepsilon(o)}$, qui est défini comme suit:

$$A_C^{\varepsilon-\varepsilon(o)} = \int_C \frac{\varepsilon_n - \varepsilon_n^{(o)}}{\varepsilon_{n,y}^{(o)}} \, dk_x$$

$$= \int_C \frac{\varepsilon_n^{(2)}}{\varepsilon_{n,y}^{(o)}} \, dk_x + \int_C \frac{\varepsilon_n^{(4)}}{\varepsilon_{n,y}^{(o)}} \, dk_x + \ldots \quad . \tag{6.64}$$

En comparant $A^{\varepsilon(2)}$ et $A_C^{\varepsilon-\varepsilon(o)}$, nous voyons que ce développement en série de perturbation converge raisonnablement. Notons encore que les courbes de la figure 27 ne peuvent pas être extrapolées pour des énergies inférieures à 0,54 Ryd, car alors la lentille cesse d'exister, ce que montre aussi la figure 21.

La figure 28 représente la fonction $\Delta E_F(E_F^o)$ obtenue à partir de (6.57). L'incertitude relativement grande concernant cette fonction provient du fait que ses valeurs sont du même ordre de grandeur que le pas des histogrammes de densité d'états utilisés.

Faisant usage de (6.33), (6.58) et (6.59), nous avons représenté sur la figure 29 l'aire A exacte, calculée au moyen du programme UNIAX, ainsi que l'approximation (6.58) $\tilde{A}$, reportée également en fonction de l'énergie de Fermi E_F. Nous constatons que les énergies correspondant à des mêmes valeurs de A et $\tilde{A}$ ne diffèrent pas de plus de 0,002 Ryd, ce qui est satisfaisant compte tenu de nos approximations.

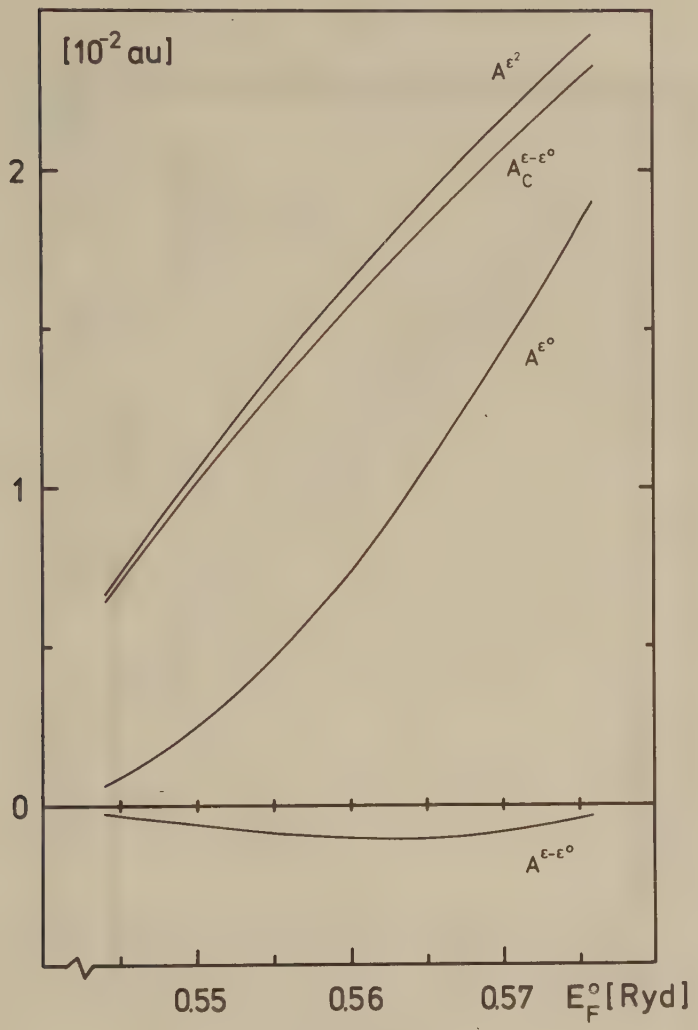


Fig. 27 Contributions à l'expression approchée (6.58) de l'aire extrémale de la lentille du molybdène en fonction du paramètre E_F^o.
$A_C^{\varepsilon-\varepsilon(o)}$ est défini par (6.64).

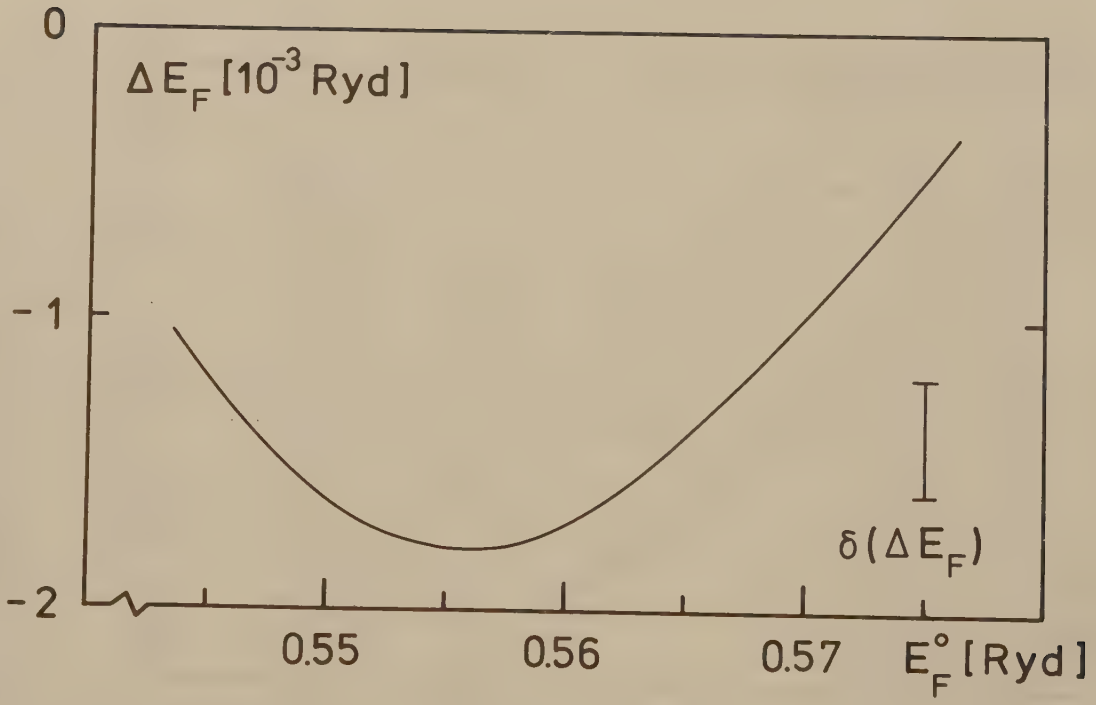


Fig. 28 Représentation de la fonction $\Delta E_F(E_F^\circ)$, définie par (6.57), au voisinage du niveau de Fermi.

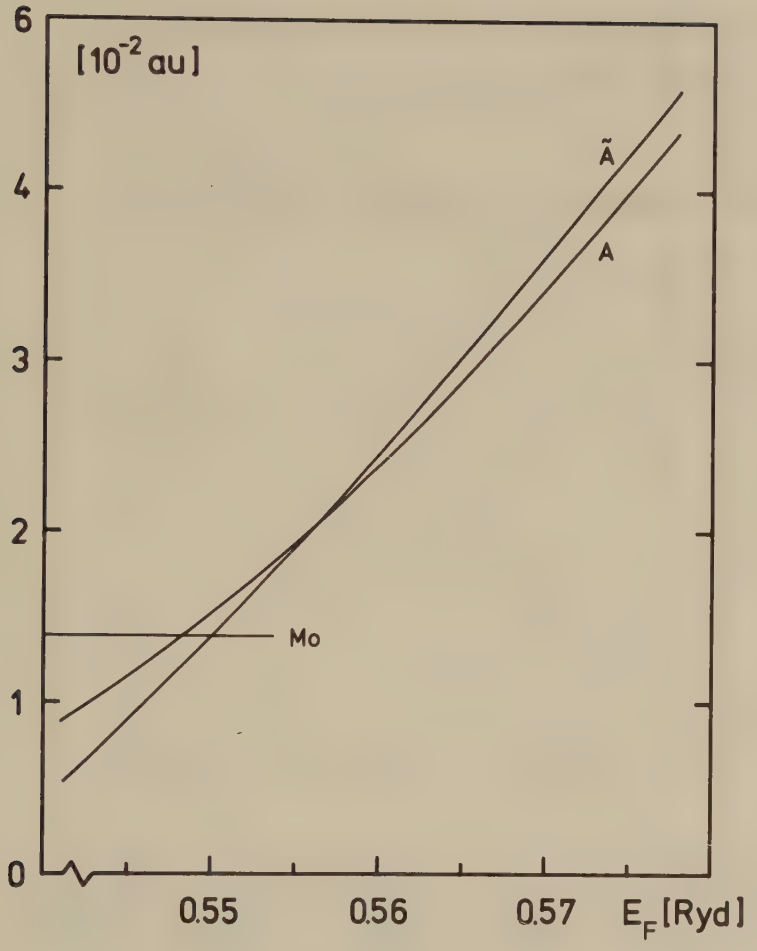


Fig. 29 Aire extrémale A de la lentille du molybdène, ainsi que son approximation Ã, représentées en fonction de l'énergie de Fermi. Ã est obtenue par un développement en perturbation de l'hybridation. Le trait horizontal correspond à la valeur expérimentale de l'aire.

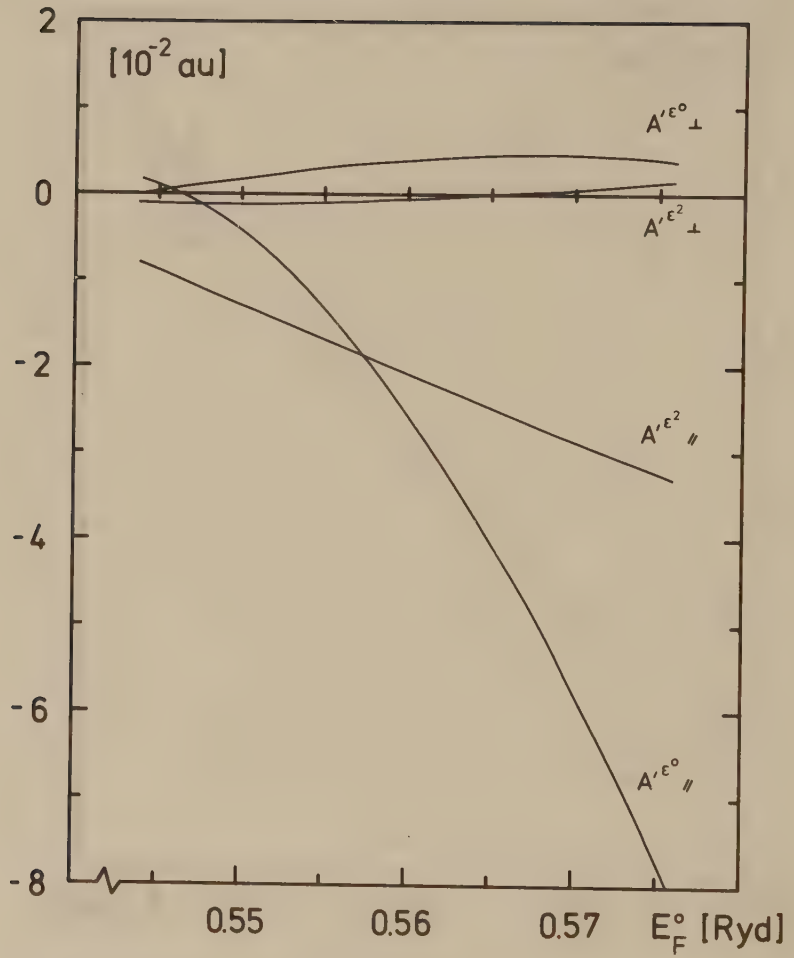


Fig. 30 Contributions à l'expression approchée (6.61) de la dérivée par rapport au paramètre de distorsion ρ de l'aire extrémale des lentilles. Les valeurs, reportées en fonction de E_F^o , correspondent aux lentilles situées sur les axes parallèle et perpendiculaire à la distorsion.

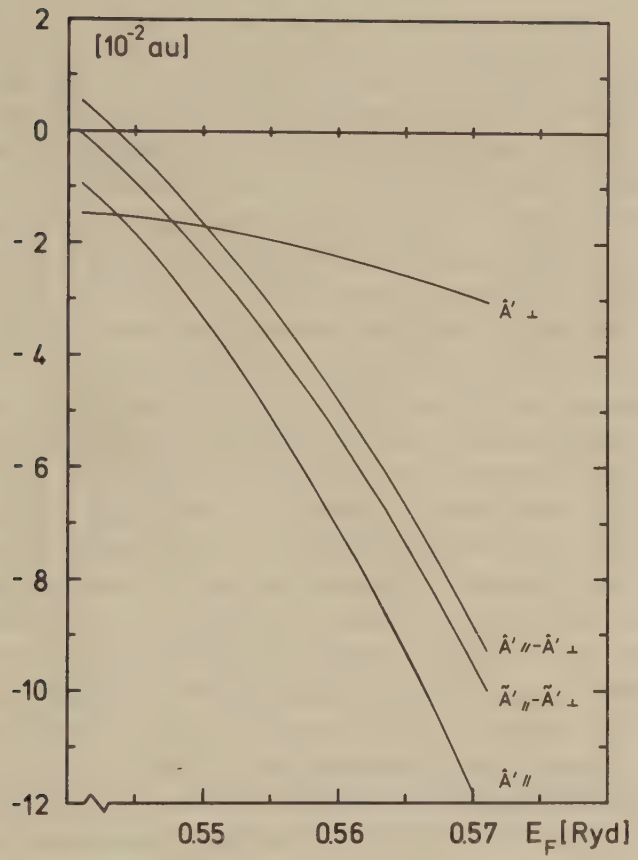


Fig. 31 Contributions anisotropes (premier terme de (6.36)) à la dérivée de l'aire extrémale des lentilles par rapport à ρ. Les valeurs, reportées en fonction de E_F, correspondent aux lentilles situées sur les axes parallèle et perpendiculaire à la distorsion. La différence de ces contributions, qui mesure l'anisotropie, ainsi que la différence des valeurs approchées (6.61), sont également représentées.

Sur la figure 30, nous avons représenté en fonction du paramètre E_F^o les deux termes de la relation (6.61), pour les lentilles situées sur l'axe parallèle et perpendiculaire à la distorsion. Notons ici que $A'\varepsilon^{(o)}$ n'est rien d'autre que la partie anisotrope de la dérivée de l'aire, lorsqu'on néglige l'hybridation. Nous voyons immédiatement que $A'\varepsilon^{(o)}_{//}$ reflète la non rigidité de la structure de bande d pure sous l'effet de la distorsion. Cette grandeur change même de signe vers 0,545 Ryd. Le comportement non rigide des bandes d sous l'effet de la distorsion se manifeste également par la structure de bande hybridée de la figure 19. Les lignes pointillées correspondent à une translation rigide des bandes sans déformation, associées aux lentilles. Par contre, dans la direction perpendiculaire à l'axe de distorsion, la non rigidité des bandes d pures est beaucoup moins marquée. Cette constatation, qui est aussi reflétée par le comportement de $A'\varepsilon^{(o)}_{\perp}$ en fonction de E_F^o, a été discutée dans le détail par Posternak et al. (1975). Nous voyons enfin sur cette figure 30 que $A'\varepsilon^{(2)}_{//}$ dépend de E_F^o dans une proportion quatre fois plus faible que $A'\varepsilon^{(o)}_{//}$. Pour la direction perpendiculaire à l'axe de distorsion, nous constatons de nouveau un comportement relativement rigide de $A'\varepsilon^{(2)}_{\perp}$, comme dans le cas de $A'\varepsilon^{(o)}_{\perp}$. Nous pouvons maintenant expliquer pourquoi l'introduction de l'hybridation modifie autant la dérivée par rapport à ρ des aires extrémales, alors même que la topologie des lentilles ne dépend que faiblement du mélange s - d. Si on néglige l'hybridation, nous tirons de la figure 27 une valeur de E_F^o (confondu dans ce cas avec E_F) égale à 0,57 Ryd. Cette valeur correspond à $A^{\varepsilon(o)} = A = 1{,}39 \cdot 10^{-2}$ ua. Pour obtenir la même valeur de A lorsque l'hybridation est présente, il faut tenir compte des contributions des autres termes du développement (6.41), ou de

son approximation (6.58). Il en résulte une valeur de E_F^o plus faible, de l'ordre de 0,55 Ryd. En se reportant alors à la figure 30, on constate que la somme des contributions à $A'_{//}$ est près de quatre fois plus petite dans ce second cas que dans celui où l'hybridation est négligée, par suite de la forte non rigidité de $A'^{\varepsilon^{(o)}}_{//}$. Pour $A'_{\perp}$ par contre, les contributions avec et sans hybridation sont du même ordre de grandeur.

Sur la figure 31, nous avons représenté les valeurs de $\hat{A}'_{//}$ et $\hat{A}'_{\perp}$, calculées au moyen de la relation (6.36) et du programme UNIAX, en fonction de l'énergie de Fermi. Comme au paragraphe 6.3, nous avons négligé ici la dépendance à l'égard de la distorsion du paramètre E_d, dont UNIAX peut cependant tenir compte (voir appendice C). Nous avons représenté également la quantité $\hat{A}'_{//} - \hat{A}'_{\perp}$, qui est une mesure de l'anisotropie, ainsi que $\tilde{A}'_{//} - \tilde{A}'_{\perp}$ obtenue à partir de (6.61) et (6.59). Nous constatons, comme nous l'avons déjà mentionné plus haut, que la plus grande partie de l'anisotropie est contenue dans les deux termes de l'approximation (6.61).

Ainsi la dérivée d'une aire extrémale par rapport à la distorsion uniaxiale est une grandeur qui peut être beaucoup plus sensible à l'hybridation que l'aire elle-même. En effet, par la relation (6.41) l'aire A se décompose en une somme comprenant A_o et tous les termes qui sont fonction de l'hybridation. L'importance de ces derniers termes par rapport à A_o dépend du degré de couplage s - d, et c'est cette proportion qui va fixer la valeur du paramètre E_F^o, A étant donnée. Dans le cas des lentilles électroniques, la contribution à la dérivée des aires provenant de A_o est la seule fonction qui dépende très fortement de la valeur de E_F^o, à cause de la non rigidité des bandes d sous distorsion. C'est de cette propriété que découle la sen-

sibilité de $dA/d\rho\,|_{\rho=1}$ à l'égard de l'hybridation.

Pour conclure notons enfin que les développements que nous avons utilisés dans ce paragraphe représentent un cas particulier d'un problème plus général qui peut s'énoncer comme suit: Soit $H_o(\alpha)$ un hamiltonien dépendant d'un paramètre α, et $V(\alpha)$ un opérateur de perturbation

$$H = H(\alpha) = H_o(\alpha) + V(\alpha) \quad . \tag{6.65}$$

Soit F une grandeur physique qui dépend fonctionnellement de H. On peut la développer en puissances de V comme suit

$$F = F\{H(\alpha)\} = F(\alpha) = \sum_n \frac{1}{n!} \left(\frac{d^{\otimes n} F}{dV^{\otimes n}}\bigg|_{V=0}, V^{\otimes n} \right) \quad . \tag{6.66}$$

Comme chaque terme de (6.66) peut être développé en série de α, on peut écrire, après regroupement

$$F = F(0) + F'(0)\alpha + \tfrac{1}{2}F''(0)\alpha^2 + \ldots \quad . \tag{6.67}$$

Donnons deux exemples d'application de ces formules.

(i) F est une aire extrémale de la surface de Fermi.
α est une déformation uniaxiale
V est l'interaction s-d

alors F'(o) est la dérivée de l'aire par rapport à la distorsion exprimée en puissances de V. C'est le problème que nous avons discuté dans ce paragraphe.

(ii) F est l'énergie libre électronique
α est un cisaillement
V est le pseudopotentiel

alors F"(o) est la contribution électronique à la constante élastique exprimée en puissances de V. Ce problème fait l'objet d'un travail de Waeber (à paraître).

CHAPITRE VII. CONCLUSIONS

L'objectif principal de ce travail consistait à étudier la validité d'un modèle simple, susceptible de rendre convenablement compte de la structure de bande d des métaux de transition sous l'influence d'une distorsion, au voisinage du niveau de Fermi. A cet effet, nous avons utilisé le formalisme à composantes multiples de Waeber et Shively (1973), et une paramétrisation adéquate de l'hamiltonien de Pettifor (1969) en termes d'une distorsion uniaxiale ou de cisaillements; nous avons ainsi testé un modèle de structure de bande qui peut être substitué dans une théorie relative à des propriétés complexes, comme celle des contributions électroniques aux constantes élastiques, par exemple (Waeber et Averbuch, 1976). Notons que c'est la première fois qu'un schéma résonnant est utilisé, et confronté avec l'expérience, dans un calcul de structure de bande sous l'effet d'une distorsion du réseau: les paramètres E_d et Γ sont déterminés par un ajustement aux données dHvA du molybdène à pression nulle. Ces paramètres résonnants, ainsi que le rayon r_i du muffin-tin, sont laissés constants sous l'effet du changement de structure, de sorte que le modèle contient encore un paramètre ajustable, qui est la dérivée de l'énergie de Fermi par rapport à la contrainte. La connaissance de données expérimentales plus nombreuses devrait permettre en outre de déterminer si la position absolue de la résonance E_d change de manière appréciable sous distorsion. (Voir appendice C). Nous avons montré également que l'hybridation doit être incorporée dans les calculs pour obtenir un accord raisonnable avec l'expérience. Quoique la topologie de la surface de Fermi que nous avons étudiée ici ne soit pas essentiellement modifiée par le mélange s-d, le comportement des orbites extrémales sous distorsion dépend

fortement de l'hybridation. Nous pouvons en conclure que le caractère d'une surface de Fermi (presque purement d dans le cas des lentilles du molybdène) n'est pas nécessairement reflété par son comportement sous contrainte. Ceci est en contradiction avec les hypothèses que Svechkarev et Pluzhnikov (1973) utilisent pour leur étude des effets de pression sur les surfaces de Fermi du molybdène, du tungstène et du rhénium.

L'interprétation de ces résultats a été facilitée par l'introduction d'un développement des aires extrémales et de leurs dérivées en série de perturbation relativement à l'hybridation. Il faut noter ici la portée générale de ce développement, qui peut s'appliquer directement à l'étude de bien d'autres propriétés physiques. C'est également en dissociant les contributions d'hybridation du spectre que nous sommes parvenu à définir la notion de partie s ou d d'une structure de bande.

Nous avons aussi montré que si l'on prend en considération l'hybridation entre électrons s et d, il suffit d'utiliser l'équation séculaire réduite dans $\mathcal{H}_d$, de dimensions 5 x 5. Du point de vue du calcul numérique, l'application de cette remarque peut permettre dans certains cas un gain appréciable de temps d'ordinateur.

Pour ce qui est de l'évaluation des dérivées d'une grandeur physique dépendant du spectre, nous avons utilisé une méthode basée sur l'application du théorème de Hellman-Feynman, qui permet dans un même calcul, de connaître la grandeur et sa dérivée. On évite ainsi le recours à un procédé de dérivation numérique, et ici aussi, le gain de temps d'ordinateur peut être substantiel. Notons que le formalisme est général, et qu'il est indépendant de la structure de bande utilisée. L'application de cette méthode à l'étude des lentilles électroniques du molybdène sous contrainte uniaxiale nous a permis de démontrer qu'un modèle de bande rigide rend en général très mal compte

des effets de distorsion sur les surfaces de Fermi à caractère d.

Nous avons enfin étudié l'influence d'un cisaillement pur de faible amplitude sur la densité d'états d de la structure cfc. Nous avons trouvé que la densité d'états ne présente une sensibilité faible, au second ordre relativement à la distorsion, que pour des énergies correspondant à des points critiques. Si le niveau de Fermi se trouve au voisinage de telles singularités, on pourrait s'attendre à des effets électroniques mesurables.

Dans ce travail, il ne nous a guère été possible de discuter comment le couplage spin-orbite peut dépendre de la distorsion. Les données expérimentales relatives au molybdène ne nous permettent pas de tirer de conclusion à ce sujet. Dans le cas des métaux de transition de la sixième période, l'intensité du couplage spin-orbite est très forte, et il est douteux qu'on puisse négliger ce dernier dans un calcul de structure de bande sous distorsion. Il est à souhaiter que des travaux expérimentaux sur ces métaux nous aideront à élucider cette question.

APPENDICE A

UNIAX, un nouveau programme de calcul des aires extrémales et de leurs dérivées

Le programme UNIAX calcule les aires extrémales et ses dérivées par rapport à une distorsion uniaxiale en utilisant la généralisation des formules (6.33) et (6.36) donnée dans l'appendice C. Les orbites doivent se trouver dans un plan parallèle ou perpendiculaire à l'axe de distorsion défini par {001}. Le niveau de Fermi E_F, sa dérivée E_F' ainsi que la dérivée E_d' ne sont pas calculés, et sont introduits simplement comme paramètres ajustables. Le schéma-bloc est donné sur la figure A1.

La structure du programme, écrit en langage FORTRAN, comprend 22 modules répartis en 1 chaînon principal et 2 chaînons primaires. Nous avons utilisé la technique du chaînage (OVERLAY), afin de réduire l'occupation en mémoire centrale à moins de 540008 sur ordinateur CDC Cyber 70. Toutes les données sont lues au début du programme principal. Comme leur description détaillée apparaît sous forme de commentaires dans le "listing", nous n'y reviendrons pas ici. Il en va de même en ce qui concerne la fonction des modules, qui est généralement donnée au début de ces derniers. Pour ce qui est de la source des différents sous-programmes, notons que ROOTS (recherche des points $\underline{k}$ de l'orbite) et GRAPH (représentation graphique des orbites sur imprimante) sont des modifications de modules élaborés par Sorbello (EPFZ). QSF (intégration d'une fonction tabulée par la méthode de Simpson) provient de la bibliothèque IBM. DETERE (évaluation d'un déterminant par la méthode d'élimination de Gauss) provient de la bibliothèque EPFZ. RELATT

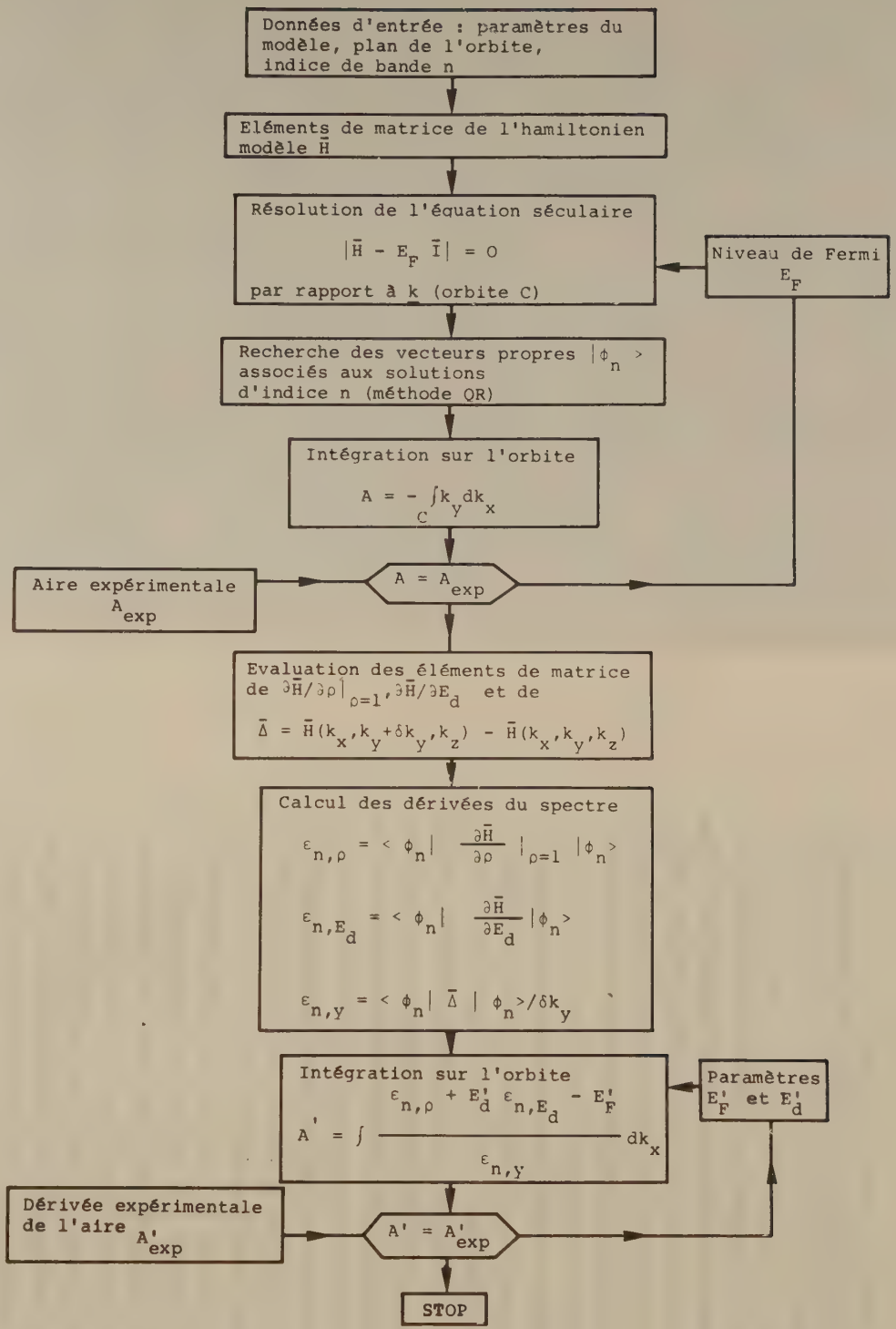


Fig. A1 Schéma-bloc du programme UNIAX.

(choix des vecteurs du réseau réciproque) a été élaboré par Joss (EPFZ). Enfin DIAGON (résolution du problème de valeurs propres par la méthode QR) provient de l'Université de Neuchâtel.

Voyons maintenant brièvement comment fonctionne le programme. Dans une première phase, l'orbite associée à la bande n est déterminée, et les vecteurs $\underline{k}$ correspondants sont stockés dans un tableau. A cet effet UNIAX fixe deux des composantes de $\underline{k}$, et ROOTS détermine les valeurs de la troisième qui satisfait l'équation séculaire. Cette dernière est évaluée par SECUL, qui appelle à son tour DETERE afin d'évaluer le déterminant. ROOTS localise les zéros du déterminant en cherchant quand celui-ci change de signe; les solutions exactes sont ensuite obtenues par la méthode de Newton. En diagonalisant l'hamiltonien pour chacune des solutions $\underline{k}$ de l'équation séculaire et en comparant les valeurs propres obtenues avec l'énergie de Fermi E_F, TEST détermine les indices de bande correspondants. En même temps, les vecteurs propres associés à la solution pour la bande n sont calculés. C'est DIAGON qui résout le problème de valeurs propres de TEST, en utilisant, la très efficace méthode QR. A ce propos, pour tout ce qui concerne les méthodes de diagonalisation de matrices et de calcul de déterminants, nous renvoyons le lecteur à l'ouvrage de Wilkinson (1965) et à l'article de Faulkner (1971). Dans une seconde phase, UNIAX calcule les aires associées aux orbites d'indice n, ainsi que leurs dérivées par rapport au paramètre de distorsion. A cet effet, DERIV calcule les dérivées du spectre $\varepsilon_{n,p}$, $\varepsilon_{n,y}$ et ε_n, E_d sur l'orbite, tandis que DAREA évalue les intégrants qui sont stockés dans des tableaux. Les intégrales sont calculées par QSF au moyen de la méthode de Simpson, qui fournit une approximation très satisfaisante. GRAPH enfin, donne une représentation graphique de la coupe de la surface de Fermi. Notons pour conclure que l'ajustement des paramètres E_F, E_F' et E_d' n'est pas obtenu automatiquement, afin de limiter la dépense en temps d'ordinateur.

LISTAGE

```
*UNIAX
      OVERLAY(LEO,0,0)
      PROGRAM UNIAX(INPUT,OUTPUT)
      COMMON/AIG/AIGOVR,KZMIN,KZMAX
      COMMON/A/DKXY,Z,A,NR,NEND,KPERP,KZ,NB
      COMMON/B/KX,KY,DKZ,KZROOT,NROOTS,SUMDET,S1,S2,S3,J,NRBAND
      COMMON/E/I2
      COMMON/F/A0,BETA,NBAND,EF0
      COMMON/G/INV
      COMMON/L/E11,E15,E16,E21,E81,E101,E106,E111,E121,E146,E155,E156,
     1G11,G13,G22,G53,G81,G91,G131,G133,G141,G151,G153,
     2RI,DE,ED,TAU,FAC1,CE1,CE2,CE3,RI,GX(7),GY(7),GZ(7)
      COMMON/M/RGX(8),RGY(8),RGZ(8)
      COMMON/N/BOTTOM
      DIMENSION QX(130),QY(130),QZ1(130),QZ2(130),Z(130),A(130),R1(130),
     1R2(130),RP1(130),RP2(130),NBROOT(6),NB(500),R3(130),RP3(130)
      REAL KX,KY,KZMIN,KZMAX,KZROOT(6),KX1,KX2,KY1,KY2,KZ(500),
     1KPERP(500)
 1000 FORMAT(//1H1,40X,*CALCUL DE DERIVEES D'AIRES EXTREMALES*/41X37(*=*
     1)///)
 1001 FORMAT(/////1X*CONSTANTES*//1X*    DE=*F8.5/1X*    GA=*F8.5
     1/1X* DDS1=*F8.5/1X* DDP1=*F8.5/1X* DDD1=*F8.5/1X* DDS2=*F8.5/1X
     2* DDP2=*F8.5/1X* DDD2=*F8.5/1X* DDS3=*F8.5/1X
     3* DDP3=*F8.5/1X* DDD3=*F8.5/1X*    ED=*F8.5/1X* GAMA=*F8.5/1X
     4* BETA=*F8.5/1X*    A0=*F8.5/1X*    RI=*F8.5/1X*  C11=*F8.5/1X
     5*  C12=*F8.5/1X*BOTTOM=*F8.5)
 1002 FORMAT(//1X133(1H*)//* PARAMETRES*//1X*       EF =*F8.5/1X*      EF'
     1 =*F8.5/1X*      ED' =*F8.5/1X*    BANDE =*I8//
     21X*COUPE DE KX1=*F6.3*  KY1=*F6.3*     A    KX2=*F6.3*  KY2=*F6.3,1
     30X*KZMIN=*F6.4,5X*KZMAX=*F6.4,5X*DKZ1=*F6.4,5X*DKZ2=*F6.4/1X*NPTS=
     4*I3,5X*NPS=*I3////)
 1003 FORMAT(////40X*VALEURS DE KX, KY*12X*VALEURS DE KZ*/40X17(*=*)12X1
     13(*=*))
 1004 FORMAT(1X*ITERATION *I2*, NOMBRE DE RACINES *I1)
 1005 FORMAT(23X,2F15.3,5X,F15.3)
 1006 FORMAT(23X,2F15.3,5X,2F15.3)
 1007 FORMAT(///* A = *E9.3)
 1008 FORMAT(///* A' = A1' + A2' + A3' = (*E9.3*) + (*E9.3*) + (*E9.3*)
     1= *E9.3)
 1009 FORMAT(///* D[LN(A)]/D(SIGMA) = (*E9.3*) + (*E9.3*) + (*E9.3*) = *
     1E9.3)
 1010 FORMAT(I1,9X,I1,9X,I1)
 1011 FORMAT(8F10.0)
 1012 FORMAT(I1,9X,I1,9X,I3,7X,I1)
 1013 FORMAT(//1X*PAS D'ORBITE POUR LA BANDE *I1//)
 1014 FORMAT(1X*NUMERO - KX - KY - D[E(KX,KY,KZ)]/D(KZ) - D[E(KX,KY,KZ)]
     1/D(RHO) - D[E(KX,KY,KZ)]/D(ED) - INTEGRANT 1 - INTEGRANT 2 - INTEG
     2RANT 3*///)
 1015 FORMAT(* CHANGEMENT D'AXES : QX=KZ, QY=KY, QZ=KX*////)
 1016 FORMAT(1H1)
 1017 FORMAT(//////* LES RESULTATS SUIVANTS CONCERNENT L'ORBITE RELATIVE
     1 A LA BANDE   *I2)
C
C     ..................................................................
C
C     LECTURE DES DONNEES
C
C     ..................................................................
C
      READ 1010,ITEST
C     ITEST=0 PAS DE CALCUL DE A ET A' ; ITEST=1 CALCUL DE A ET A'
C
      READ 1010,IAX,INV,IFAC
C     IAX=1 ORBITE AU VOISINAGE DE KZ ; IAX=2 ORBITE AU VOISINAGE DE KX
C     INV=1 CAS NORMAL ; INV=2 AXES KX ET KZ INVERSES
C     IFAC,  ENTIER TEL QUE AIRE ORBITE TOTALE=IFAC*AIRE ORBITE CALCULEE
C
      READ 1011,DE,GA,DDS1,DDP1,DDD1,DDS2,DDP2,DDD2,DDS3,DDP3,DDD3,ED,
     1GAMA,BETA,A0,RI,C11,C12,BOTTOM
C     PARAMETRES DU MODELE DE PETTIFOR ET CONSTANTES ELASTIQUES
C
      READ 1011,KX1,KX2,KY1,KY2,KZMIN,KZMAX,DKZ1,DKZ2
C     DEFINITION DE LA "FENETRE" ET DU PAS SELON KZ
C
      READ 1011,EF0,DEF0,DED
C     EF, D(EF)/D(RHO), D(ED)/D(RHO)
C
      READ 1012,I2,NBAND,NPTS,NPS
C     I2, NOMBRE DE VECTEURS K CONSIDERES ; NBAND  NUMERO DE LA BANDE
C     DECRIVANT L'ORBITE ; NPTS, NOMBRE DE POINTS DU MESH (<131) ; NPS,
C     NUMERO DU POINT POUR LEQUEL DKZ=DKZ2
C
C     ..................................................................
C
      PRINT 1000
      PRINT 1001,DE,GA,DDS1,DDP1,DDD1,DDS2,DDP2,DDD2,DDS3,DDP3,DDD3,ED,
     1GAMA,BETA,A0,RI,C11,C12,BOTTOM
      PRINT 1002,EF0,DEF0,DED,NBAND,KX1,KY1,KX2,KY2,KZMIN,KZMAX,DKZ1,DKZ
     12,NPTS,NPS
      IF(INV.EQ.2)PRINT 1015
      IF(ITEST.NE.0)PRINT 1014
      CALL CONST(DDS1,DDP1,DDD1,DDS2,DDP2,DDD2,DDS3,DDP3,DDD3,GAMA,A0,
     1C11,C12,IAX)
      NMAX=500
      DKX=(KX2-KX1)/FLOAT(NPTS-1)
      DKY=(KY2-KY1)/FLOAT(NPTS-1)
      DKXY=SQRT(DKX*DKX+DKY*DKY)
      KX=KX1-DKX
      KY=KY1-DKY
      NP=NR=NEND=0
    1 NP=NP+1
      IF(NP.GT.NPTS)GO TO 4
      KX=KX+DKX
      KY=KY+DKY
      DKZ=DKZ1
      IF(NP-NPS)90,91
   91 DKZ=DKZ2
   90 AIGOVR=5HROOTS
      CALL OVERLAY(3HLEO,1,0,6HRECALL)
      IF(SUMDET.LT.1E-5)GO TO 9
      DKZ=.001
      CALL OVERLAY(3HLEO,1,0,6HRECALL)
    9 PERPK=DKXY*FLOAT(NP-1)
      IF(NROOTS.EQ.0)GO TO 1
      DO 11 J=1,NROOTS
      AIGOVR=4HTEST
      CALL OVERLAY(3HLEO,1,0,6HRECALL)
      NBROOT(J)=NRBAND
      IF(J.EQ.1.AND.NRBAND.EQ.NBAND)12,13
   12 NR=NR+1
      IF(NR.EQ.1)NBR=1
      QX(NR)=KX
      QY(NR)=KY
      QZ1(NR)=KZROOT(J)
      IF(ITEST.EQ.0)GO TO 11
      AIGOVR=5HDAREA
      CALL OVERLAY(3HLEO,1,0,6HRECALL)
      R1(NR)=S1
      R2(NR)=S2
      R3(NR)=S3
      GO TO 11
   13 IF(J.EQ.2.AND.NRBAND.EQ.NBAND)14,15
   14 IF(NR.EQ.1)NBR=2
      IF(NR.GT.1.AND.NBR.EQ.1)GO TO 11
      QZ2(NR)=KZROOT(J)
      IF(ITEST.EQ.0)GO TO 11
      AIGOVR=5HDAREA
      CALL OVERLAY(3HLEO,1,0,6HRECALL)
      RP1(NR)=S1
      RP2(NR)=S2
      RP3(NR)=S3
      GO TO 11
   15 IF(J.GT.2.AND.NRBAND.EQ.NBAND)16,11
   16 PRINT 1004,NP,NROOTS
      STOP
   11 CONTINUE
      IF(NEND.EQ.NMAX)GO TO 1
      NBEG=NEND+1
      NEND=NEND+NROOTS
      DO 50 N=NBEG,NEND
      IF(N.GT.NMAX)GO TO 40
      KPERP(N)=PERPK
      KZ(N)=KZROOT(N+1-NBEG)
   50 NB(N)=NBROOT(N+1-NBEG)
      GO TO 1
   40 NEND=NMAX
      GO TO 1
    4 IF(NR.EQ.0)21,22
   21 PRINT 1013,NBAND
      STOP
   22 PRINT 1003
      DO 5 I=1,NR
      GO TO (6,7),NBR
    6 Z(I)=QZ1(I)
      PRINT 1005,QX(I),QY(I),QZ1(I)
      GO TO 5
    7 Z(I)=QZ2(I)-QZ1(I)
      PRINT 1006,QX(I),QY(I),QZ1(I),QZ2(I)
```

```
    5 CONTINUE
      PRINT 1016
      AIGOVR=5HGRAPH
      CALL OVERLAY(3HLEO,2,0,6HRECALL)
      IF(ITEST.EQ.0)STOP
      FAIR=IFAC*(2*PI/AO)**2
      CST=1E-6/(C12-C11)
      AIGOVR=3HOSF
      CALL OVERLAY(3HLEO,2,0,6HRECALL)
      S00=A(NR)*FAIR
      DO 10 I=1,NR
      Z(I)=-R1(I)
      IF(NBR.EQ.2)Z(I)=R1(I)-RP1(I)
   10 CONTINUE
      CALL OVERLAY(3HLEO,2,0,6HRECALL)
      DS02=-DEF0*A(NR)*FAIR
      DO 20 I=1,NR
      Z(I)=-R2(I)
      IF(NBR.EQ.2)Z(I)=R2(I)-RP2(I)
   20 CONTINUE
      CALL OVERLAY(3HLEO,2,0,6HRECALL)
      DS01=A(NR)*FAIR
      DO 30 I=1,NR
      Z(I)=-R3(I)
      IF(NBR.EQ.2)Z(I)=R3(I)-RP3(I)
   30 CONTINUE
      CALL OVERLAY(3HLEO,2,0,6HRECALL)
      DS03=DED*A(NR)*FAIR
      STOT=S00
      DSTOT=DS01+DS02+DS03
      PRINT 1017,NBAND
      PRINT 1007,STOT
      PRINT 1008,DS01,DS02,DS03,DSTOT
      DS01=DS01*CST/S00
      DS02=DS02*CST/S00
      DS03=DS03*CST/S00
      DSTOT=DS01+DS02+DS03
      PRINT 1009,DS01,DS02,DS03,DSTOT
      END
*CONST
      SUBROUTINE CONST(DDS1,DDP1,DDD1,DDS2,DDP2,DDD2,DDS3,DDP3,DDD3,GAMA
     1,AO,C11,C12,IB)
C     THIS SUBROUTINE IS CALLED ONCE ONLY AND SETS UP CONSTANTS TO
C     AVOID REPETITIONS IN OTHER SUBROUTINES
      REAL KAPA
      COMMON/D/D11,D15,D16,D21,D31,D35,D37,D51,D81,D101,D106,D111,D121,
     1D146,D151,D155,D156,F11,F13,F22,F53,F61,F62,F63,F73,F81,F91,F131,
     2F133,F141,F151,F153
      COMMON/L/E11,E15,E16,E21,E81,E101,E106,E111,E121,E146,E155,E156,
     1G11,G13,G22,G53,G81,G91,G131,G133,G141,G151,G153,
     2PI,DE,ED,TAU,FAC1,CE1,CE2,CE3,RI,GX(7),GY(7),GZ(7)
      COMMON/M/RGX(8),RGY(8),RGZ(8)
      PI=4.*ATAN(1.0)
      A=-5*(C12-C11)/(3*(C11+2*C12))
      B=5*(C11+C12)/(C11+2*C12)
      C=-5*C12/(C11+2*C12)
      D=5*C11/(2*(C11+2*C12))
      E11=DDS1/3+2*DDP1/9+4*DDD1/9
      E15=DDD2
      E16=DDP2
      E21=-DDS1/3+DDP1/9+2*DDD1/9
      E81=(-DDP1+DDD1)/3
      E101=(2*DDP1+DDD1)/3
      E106=(3*DDS2+DDD2)/4
      E111=2*SQRT(3.)*(DDP1-DDD1)/9
      E121=SQRT(3.)*(DDP1-DDD1)/9
      E146=SQRT(3.)* (DDS2-DDD2)/4
      E155=DDS2
      E156=(DDS2+3*DDD2)/4
      D11=4*(DDS1-DDP1/3-2*DDD1/3)/9+A*E11
      D15=B*E15
      D16=C*E16
      D21=(-3*DDS1+7*DDP1-4*DDD1)/27+A*E21
      D31=2*(-3*DDS1+DDP1+2*DDD1)/27+A*E11
      D35=B*E16
      D37=C*E15
      D51=2*(3*DDS1-7*DDP1+4*DDD1)/27+A*E21
      D81=(DDP1-DDD1)/9+A*E81
      D101=4*(DDP1-DDD1)/9+A*E101
      D106=C*E106
      D111=2*SQRT(3.)*(DDS1-2*DDP1/3-DDD1/3)/9+A*E111
      D121=SQRT(3.)*(-2*DDS1+7*DDP1/3-DDD1/3)/9+A*E121
      D146=C*E146
      D151=4*(-DDP1+DDD1)/9+A*E101
```

```
      D155=B*E155
      D156=C*E156
      G11=(DDP3+DDD3)/2
      G13=(3*DDS3+DDD3)/4
      G22=(DDP3-DDD3)/2
      G23=SQRT(3.)*(DDD3-DDS3)/4
      G81=3*(DDD3-DDS3)/8
      G91=SQRT(3.)*(DDS3-DDD3)/8
      G131=(3*DDS3/4+DDP3+9*DDD3/4)/4
      G133=DDP3
      G141=SQRT(3.)*(DDP3-DDS3/4-3*DDD3/4)/4
      G151=(DDS3/4+3*DDP3+3*DDD3/4)/4
      G153=(DDS3+3*DDD3)/4
      F11=(DDP3-DDD3)/2+D*G11
      F13=C*G13
      F22=D*G22
      F23=C*G23
      F81=D*G13
      F82=(DDD3-DDP3)/2+D*G11
      F83=C*G11
      F73=C*G22
      F81=(DDP3-3*DDS3/4-DDD3/4)/2+D*G81
      F91=SQRT(3.)*(DDP3-3*DDS3/4-DDD3/4)/2+D*G91
      F131=3*(DDS3-DDD3)/8+D*G131
      F133=C*G133
      F141=SQRT(3.)*(DDS3-DDD3)/8+D*G141
      F151=3*(DDD3-DDS3)/8+D*G151
      F153=C*G153
      KAPA=SQRT(ED)
      X=KAPA*RI
      BJ2=(3/X**3-1/X)*SIN(X)-3/X**2*COS(X)
      TAU=AO**3/2
      FAC2=60*PI*GAMA/(BJ2**2*KAPA)
      FAC1=SQRT(FAC2)
      CE1=(C12-C11)/(C11+2*C12)
      CE2=C12/(C11+2*C12)
      CE3=C11/(C11+2*C12)
      GO TO (10,20),IB
   10 RGX(1)=RGY(1)=RGZ(1)=RGY(2)=RGX(3)=RGX(4)=RGZ(5)=RGZ(6)=RGY(7)=
     1RGX(8)=RGY(8)=.0
      RGX(2)=RGZ(2)=RGY(3)=RGZ(3)=RGZ(4)=RGX(5)=RGY(5)=RGX(6)=RGZ(7)=1.
      RGY(4)=RGY(6)=RGX(7)=-1.
      RGZ(8)=2.
      DO 30 I=1,4
      GX(I)=RGX(I)
      GY(I)=RGY(I)
   30 GZ(I)=RGZ(I)
      RETURN
   20 RGX(1)=RGY(1)=RGZ(1)=RGZ(2)=RGY(3)=RGY(4)=RGX(5)=RGX(6)=RGZ(7)=
     1RGY(8)=RGZ(8)=.0
      RGX(2)=RGY(2)=RGX(3)=RGZ(3)=RGX(4)=RGY(5)=RGZ(5)=RGY(6)=RGX(7)=1.
      RGZ(4)=RGZ(6)=RGY(7)=-1.
      RGX(8)=2.
      DO 40 I=1,4
      GX(I)=RGX(I)
      GY(I)=RGY(I)
   40 GZ(I)=RGZ(I)
      RETURN
      END
*AIG10
      OVERLAY(LEO,1,0)
      PROGRAM AIG10
      COMMON/AIG/AIGOVR,KZMIN,KZMAX
      COMMON/B/KX,KY,DKZ,KZROOT,NROOTS,SUMDET,S1,S2,S3,J,NRBAND
      REAL KX,KY,KZMIN,KZMAX,KZROOT(6)
      IF(AIGOVR.EQ.5HROOTS)
     1CALL ROOTS(KX,KY,KZMIN,KZMAX,DKZ,KZROOT,NROOTS,SUMDET)
      IF(AIGOVR.EQ.4HTEST)
     1CALL TEST(KX,KY,KZROOT(J),NRBAND)
      IF(AIGOVR.EQ.5HDAREA)
     1CALL DAREA(J,KX,KY,KZROOT(J),S1,S2,S3)
      END
*RELATT
      SUBROUTINE RELATT(QK)
C     THIS SUBROUTINE DETERMINES THE APPROPRIATE RECIPROCAL LATTICE VECTORS
      DIMENSION QK(3)
      COMMON/L/E11,E15,E16,E21,E81,E101,E106,E111,E121,E146,E155,E156,
     1G11,G13,G22,G23,G81,G91,G131,G133,G141,G151,G153,
     2PI,DE,ED,TAU,FAC1,CE1,CE2,CE3,RI,GX(7),GY(7),GZ(7)
      COMMON/M/RGX(8),RGY(8),RGZ(8)
      AMIN1=10.
      DO 40 I=5,8
      R=(QK(1)-RGX(I))**2+(QK(2)-RGY(I))**2+(QK(3)-RGZ(I))**2
      IF(R-AMIN1)10,20,20
```

```
   10 AMIN2=AMIN1
      MIN2=MIN1
      AMIN1=R
      MIN1=I
      GO TO 40
   20 IF(R-AMIN2)30,40,40
   30 AMIN2=R
      MIN2=I
   40 CONTINUE
      GX(5)=RGX(MIN1)
      GY(5)=RGY(MIN1)
      GZ(5)=RGZ(MIN1)
      GX(6)=RGX(MIN2)
      GY(6)=RGY(MIN2)
      GZ(6)=RGZ(MIN2)
      RETURN
      END
*HSS
      SUBROUTINE HSS(QK,D)
C     THIS SUBROUTINE GENERATES S-PART OF HAMILTONIAN
      DIMENSION D(7,7),QK(3)
      COMMON/E/I2
      COMMON/F/AO,BETA,NBAND,EFO
      COMMON/L/E11,E15,E16,E21,E81,E101,E106,E111,E121,E146,E155,E156,
     1G11,G13,G22,G53,G81,G91,G131,G133,G141,G151,G153,
     2PI,DE,ED,TAU,FAC1,CE1,CE2,CE3,RI,GX(7),GY(7),GZ(7)
      COMMON/N/BOTTOM
      DO 10 I=1,I2
      DO 10 J=I,I2
   10 D(I,J)=D(J,I)=.0
      DO 20 K=1,I2
      Q1=(QK(1)-GX(K))*2*PI/AO
      Q2=(QK(2)-GY(K))*2*PI/AO
      Q3=(QK(3)-GZ(K))*2*PI/AO
      QQ=Q1**2+Q2**2+Q3**2+BOTTOM
   20 D(K,K)=QQ
      RETURN
      END
*HDD
      SUBROUTINE HDD(QK,D)
C     THIS SUBROUTINE GENERATES D-PART OF HAMILTONIAN
      DIMENSION D(5,5),QK(3)
      REAL NOG1,NOG2,NOG3,K1,K2,K3
      COMMON/L/E11,E15,E16,E21,E81,E101,E106,E111,E121,E146,E155,E156,
     1G11,G13,G22,G53,G81,G91,G131,G133,G141,G151,G153,
     2PI,DE,ED,TAU,FAC1,CE1,CE2,CE3,RI,GX(7),GY(7),GZ(7)
      K1=QK(1)*PI
      K2=QK(2)*PI
      K3=QK(3)*PI
C
      POR1 = 2*COS (-K1+K2+K3)
      POR2 = 2*COS ( K1-K2+K3)
      POR3 = 2*COS ( K1+K2-K3)
      POR4 = 2*COS ( K1+K2+K3)
      NOG1 = 2*COS (2*K3)
      NOG2 = 2*COS (2*K1)
      NOG3 = 2*COS (2*K2)
C
      RAF1 = 2*COS (2*(K1+K2))
      RAF2 = 2*COS (2*(K1+K3))
      RAF3 = 2*COS (2*(K2+K3))
      RAF4 = 2*COS (2*(K1-K2))
      RAF5 = 2*COS (2*(K1-K3))
      RAF6 = 2*COS (2*(K2-K3))
C
      D(1,1)=DE+E11*(POR1+POR2+POR3+POR4)+E15*NOG1+E16*(NOG3+NOG2)
     1+G13*(RAF1+RAF4)+G11*(RAF2+RAF5+RAF3+RAF6)
      D(1,2)=D(2,1)=E21*(POR1+POR3-POR2-POR4)+G22*(RAF2-RAF5)
      D(2,2)=DE+E11*(POR1+POR2+POR3+POR4)+E16*NOG3+E16*NOG1+E15*
     1NOG2+G13*(RAF3+RAF6)+G11*(RAF2+RAF5+RAF1+RAF4)
      D(1,3)=D(3,1)=E21*(POR2+POR3-POR1-POR4)+G22*(RAF3-RAF6)
      D(2,3)=D(3,2)=E21*(POR1+POR2-POR3-POR4)+G22*(RAF1-RAF4)
      D(3,3)=DE+E11*(POR1+POR2+POR3+POR4)+E16*NOG2+E15*NOG3+E16
     1*NOG1+G13*(RAF2+RAF5)+G11*(RAF3+RAF6+RAF1+RAF4)
      D(1,4)=D(4,1)=.0
      D(2,4)=D(4,2)=E81*(POR1+POR4-POR2-POR3)+G81*(RAF3-RAF6)
      D(3,4)=D(4,3)=E81*(POR1+POR3-POR2-POR4)+G81*(RAF5-RAF2)
      D(4,4)=DE+E101*(POR1+POR2+POR3+POR4)+E106*(NOG3+NOG2)+E15*
     1NOG1+G133*(RAF1+RAF4)+G131*(RAF2+RAF5+RAF3+RAF6)
      D(1,5)=D(5,1)=E111*(POR1+POR2-POR3-POR4)+G53*(RAF1-RAF4)
      D(2,5)=D(5,2)=E121*(POR1+POR4-POR2-POR3)+G91*(RAF3-RAF6)
      D(3,5)=D(5,3)=E121*(POR4+POR2-POR1-POR3)+G91*(RAF2-RAF5)
      D(4,5)=D(5,4)=E146*(NOG3-NOG2)+G141*(RAF3+RAF6-RAF2-RAF5)
      D(5,5)=DE+E101*(POR1+POR2+POR3+POR4)+E155*NOG1+E156*(NOG3
     1+NOG2)+G153*(RAF1+RAF4)+G151*(RAF2+RAF5+RAF3+RAF6)
      RETURN
      END
*HSD
      SUBROUTINE HSD(QK,D)
C     THIS SUBROUTINE GENERATES HYBRIDIZATION PART OF HAMILTONIAN
      DIMENSION QK(3),D(7,5)
      COMMON/E/I2
      COMMON/F/AO,BETA,NBAND,EFO
      COMMON/L/E11,E15,E16,E21,E81,E101,E106,E111,E121,E146,E155,E156,
     1G11,G13,G22,G53,G81,G91,G131,G133,G141,G151,G153,
     2PI,DE,ED,TAU,FAC1,CE1,CE2,CE3,RI,GX(7),GY(7),GZ(7)
      DO 10 K=1,I2
      Q1=(QK(1)-GX(K))*2*PI/AO
      Q2=(QK(2)-GY(K))*2*PI/AO
      Q3=(QK(3)-GZ(K))*2*PI/AO
      QQ=Q1**2+Q2**2+Q3**2
      IF(QQ.LT.1.E-20)50,60
   50 BJ2=RI**2/15
      GO TO 70
   60 Z=SQRT(QQ)*RI
      BJ2=((3/Z**3-1/Z)*SIN(Z)-3/Z**2*COS(Z))/QQ
   70 CST=-FAC1*EXP((ED-QQ)/(2*BETA))*BJ2/SQRT(TAU)
      D(K,1)=CST*Q1*Q2
      D(K,2)=CST*Q2*Q3
      D(K,3)=CST*Q3*Q1
      D(K,4)=CST*(Q1**2-Q2**2)/2
   10 D(K,5)=CST*(3*Q3**2-QQ)/(2*SQRT(3.))
      RETURN
      END
*HAM
      SUBROUTINE HAM(QJ,H)
C     THIS SUBROUTINE GENERATES TOTAL HAMILTONIAN
      DIMENSION H(12,12),QK(3),D(5,5),S(7,7),SD(7,5),QJ(3)
      COMMON/E/I2
      COMMON/G/INV
      GO TO (10,20),INV
   10 QK(1)=QJ(1)
      QK(2)=QJ(2)
      QK(3)=QJ(3)
      GO TO 30
   20 QK(1)=QJ(3)
      QK(2)=QJ(2)
      QK(3)=QJ(1)
   30 CALL RELATT(QK)
      CALL HSS(QK,S)
      CALL HDD(QK,D)
      CALL HSD(QK,SD)
      DO 1 I=1,I2
      DO 1 J=1,I2
    1 H(I,J)=S(I,J)
      DO 2 I=1,5
      DO 2 J=1,5
    2 H(I+I2,J+I2)=D(I,J)
      DO 3 I=1,I2
      DO 3 J=1,5
    3 H(I,J+I2)=H(J+I2,I)=SD(I,J)
      RETURN
      END
*DHSS
      SUBROUTINE DHSS(QK,D)
C     THIS SUBROUTINE GENERATES RHO DERIVATIVE OF THE S-PART OF
C     HAMILTONIAN
      DIMENSION D(7,7),QK(3)
      COMMON/E/I2
      COMMON/F/AO,BETA,NBAND,EFO
      COMMON/L/E11,E15,E16,E21,E81,E101,E106,E111,E121,E146,E155,E156,
     1G11,G13,G22,G53,G81,G91,G131,G133,G141,G151,G153,
     2PI,DE,ED,TAU,FAC1,CE1,CE2,CE3,RI,GX(7),GY(7),GZ(7)
      DO 10 I=1,I2
      DO 10 J=I,I2
   10 D(I,J)=D(J,I)=.0
      DO 20 K=1,I2
      Q1=(QK(1)-GX(K))*2*PI/AO
      Q2=(QK(2)-GY(K))*2*PI/AO
      Q3=(QK(3)-GZ(K))*2*PI/AO
      DQ1=CE2*GX(K)*2*PI/AO
      DQ2=CE2*GY(K)*2*PI/AO
      DQ3=(CE2-1.)*GZ(K)*2*PI/AO
   20 D(K,K)=2*(Q1*DQ1+Q2*DQ2+Q3*DQ3)
      RETURN
      END
*DHDD
      SUBROUTINE DHDD(QK,D)
```

```
C      THIS SUBROUTINE GENERATES RHO DERIVATIVE OF THE D-PART OF
C      HAMILTONIAN
       DIMENSION D(5,5),QK(3)                                          *DHS
       REALNOG1,NOG2,NOG3,K1,K2,K3
       COMMON/D/D11,D15,D16,D21,D31,D35,D37,D51,D81,D101,D106,D111,D121,  C
      1D146,D151,D155,D156,F11,F13,F22,F53,F61,F62,F63,F73,F81,F91,F131,  C
      2F133,F141,F151,F153
       COMMON/L/E11,E15,E16,E21,E81,E101,E106,E111,E121,E146,E155,E156,
      1G11,G13,G22,G53,G81,G91,G131,G133,G141,G151,G153,
      2PI,DE,ED,TAU,FAC1,CE1,CE2,CE3,RI,GX(7),GY(7),GZ(7)
       K1=QK(1)*PI
       K2=QK(2)*PI
       K3=QK(3)*PI
       Q1=-CE2*K1
       Q2=-CE2*K2
       Q3=(1.-CE2)*K3
C
       POR1 = 2*COS (-K1+K2+K3)
       POR2 = 2*COS ( K1-K2+K3)
       POR3 = 2*COS ( K1+K2-K3)
       POR4 = 2*COS ( K1+K2+K3)
       NOG1 = 2*COS (2*K3)
       NOG2 = 2*COS (2*K1)
       NOG3 = 2*COS (2*K2)
       RAF1 = 2*COS (2*(K1+K2))
       RAF2 = 2*COS (2*(K1+K3))
       RAF3 = 2*COS (2*(K2+K3))
       RAF4 = 2*COS (2*(K1-K2))
       RAF5 = 2*COS (2*(K1-K3))
       RAF6 = 2*COS (2*(K2-K3))
C
       QOR1 = 2*SIN (-K1+K2+K3)*(-Q1+Q2+Q3)
       QOR2 = 2*SIN ( K1-K2+K3)*( Q1-Q2+Q3)
       QOR3 = 2*SIN ( K1+K2-K3)*( Q1+Q2-Q3)
       QOR4 = 2*SIN ( K1+K2+K3)*( Q1+Q2+Q3)
       POG1 = 2*SIN (2*K3)*(2*Q3)
       POG2 = 2*SIN (2*K1)*(2*Q1)
       POG3 = 2*SIN (2*K2)*(2*Q2)
       SAF1 = 2*SIN (2*(K1+K2))*(2*(Q1+Q2))
       SAF2 = 2*SIN (2*(K1+K3))*(2*(Q1+Q3))
       SAF3 = 2*SIN (2*(K2+K3))*(2*(Q2+Q3))
       SAF4 = 2*SIN (2*(K1-K2))*(2*(Q1-Q2))
       SAF5 = 2*SIN (2*(K1-K3))*(2*(Q1-Q3))
       SAF6 = 2*SIN (2*(K2-K3))*(2*(Q2-Q3))
C
       D(1,1)=D11*(POR1+POR2+POR3+POR4)+D15*NOG1+D16*(NOG3+NOG2)
      1+F13*(RAF1+RAF4)+F11*(RAF2+RAF5+RAF3+RAF6)
      2+E11*(QOR1+QOR2+QOR3+QOR4)+E15*POG1+E16*(POG3+POG2)
      3+G13*(SAF1+SAF4)+G11*(SAF2+SAF5+SAF3+SAF6)
       D(1,2)=D(2,1)=D21*(POR1+POR3-POR2-POR4)+F22*(RAF2-RAF5)
      1+E21*(QOR1+QOR3-QOR2-QOR4)+G22*(SAF2-SAF5)
       D(2,2)=D31*(POR1+POR2+POR3+POR4)+D16*NOG3+D35*NOG1+D37*
      1NOG2+F61*(RAF3+RAF6)+F62*(RAF2+RAF5)+F63*(RAF1+RAF4)
      2+E11*(QOR1+QOR2+QOR3+QOR4)+E16*POG3+E16*POG1+E15*
      3POG2+G13*(SAF3+SAF6)+G11*(SAF2+SAF5+SAF1+SAF4)                  *DH
       D(1,3)=D(3,1)=D21*(POR2+POR3-POR1-POR4)+F22*(RAF3-RAF6)          C
      1+E21*(QOR2+QOR3-QOR1-QOR4)+G22*(SAF3-SAF6)
       D(2,3)=D(3,2)=D51*(POR1+POR2-POR3-POR4)+F73*(RAF1-RAF4)
      1+E21*(QOR1+QOR2-QOR3-QOR4)+G22*(SAF1-SAF4)
       D(3,3)=D31*(POR1+POR2+POR3+POR4)+D16*NOG2+D37*NOG3+D35
      1*NOG1+F62*(RAF3+RAF6)+F61*(RAF2+RAF5)+F63*(RAF1+RAF4)
      2+E11*(QOR1+QOR2+QOR3+QOR4)+E16*POG2+E15*POG3+E16
      3*POG1+G13*(SAF2+SAF5)+G11*(SAF3+SAF6+SAF1+SAF4)
       D(1,4)=D(4,1)=.0
       D(2,4)=D(4,2)=D81*(POR1+POR4-POR2-POR3)+F81*(RAF3-RAF6)
      1+E81*(QOR1+QOR4-QOR2-QOR3)+G81*(SAF3-SAF6)
       D(3,4)=D(4,3)=D81*(POR1+POR3-POR2-POR4)+F81*(RAF5-RAF2)
      1+E81*(QOR1+QOR3-QOR2-QOR4)+G81*(SAF5-SAF2)
       D(4,4)=D101*(POR1+POR2+POR3+POR4)+D106*(NOG3+NOG2)+D15*
      1NOG1+F133*(RAF1+RAF4)+F131*(RAF2+RAF5+RAF3+RAF6)
      2+E101*(QOR1+QOR2+QOR3+QOR4)+E106*(POG3+POG2)+E15*
      3POG1+G133*(SAF1+SAF4)+G131*(SAF2+SAF5+SAF3+SAF6)
       D(1,5)=D(5,1)=D111*(POR1+POR2-POR3-POR4)+F53*(RAF1-RAF4)
      1+E111*(QOR1+QOR2-QOR3-QOR4)+G53*(SAF1-SAF4)
       D(2,5)=D(5,2)=D121*(POR1+POR4-POR2-POR3)+F91*(RAF3-RAF6)
      1+E121*(QOR1+QOR4-QOR2-QOR3)+G91*(SAF3-SAF6)
       D(3,5)=D(5,3)=D121*(POR4+POR2-POR1-POR3)+F91*(RAF2-RAF5)
      1+E121*(QOR4+QOR2-QOR1-QOR3)+G91*(SAF2-SAF5)
       D(4,5)=D(5,4)=D146*(NOG3-NOG2)+F141*(RAF3+RAF6-RAF2-RAF5)
      1+E146*(POG3-POG2)+G141*(SAF3+SAF6-SAF2-SAF5)
       D(5,5)=D151*(POR1+POR2+POR3+POR4)+D155*NOG1+D156*(NOG3
      1+NOG2)+F153*(RAF1+RAF4)+F151*(RAF2+RAF5+RAF3+RAF6)
      2+E101*(QOR1+QOR2+QOR3+QOR4)+E155*POG1+E156*(POG3
      3+POG2)+G153*(SAF1+SAF4)+G151*(SAF2+SAF5+SAF3+SAF6)
```

```
      RETURN
      END
)
      SUBROUTINE DHSD(QK,D)
      THIS SUBROUTINE GENERATES RHO DERIVATIVE OF THE HYBRIDIZATION
      PART OF HAMILTONIAN
      DIMENSION QK(3),D(7,5),Y(5),GY1(5),GY2(5),GY3(5)
      COMMON/E/I2
      COMMON/F/A0,BETA,NBAND,EF0
      COMMON/L/E11,E15,E16,E21,E81,E101,E106,E111,E121,E146,E155,E156,
     1G11,G13,G22,G53,G81,G91,G131,G133,G141,G151,G153,
     2PI,DE,ED,TAU,FAC1,CE1,CE2,CE3,RI,GX(7),GY(7),GZ(7)
      C=-FAC1/SQRT(TAU)
      DO 10 K=1,I2
      Q1=(QK(1)-GX(K))*2*PI/A0
      Q2=(QK(2)-GY(K))*2*PI/A0
      Q3=(QK(3)-GZ(K))*2*PI/A0
      DQ1=CE2*GX(K)*2*PI/A0
      DQ2=CE2*GY(K)*2*PI/A0
      DQ3=(CE2-1.)*GZ(K)*2*PI/A0
      QQ=Q1**2+Q2**2+Q3**2
      Q=SQRT(QQ)
      Y(1)=Q1*Q2
      Y(2)=Q2*Q3
      Y(3)=Q3*Q1
      Y(4)=(Q1**2-Q2**2)/2
      Y(5)=(3*Q3**2-QQ)/(2*SQRT(3.))
      GY2(1)=GY3(3)=GY1(4)=C1
      GY1(1)=GY3(2)=C2
      GY2(4)=-C2
      GY2(2)=GY1(3)=C3
      GY3(1)=GY1(2)=GY2(3)=GY3(4)=.0
      GY1(5)=-C1/SQRT(3.)
      GY2(5)=-C2/SQRT(3.)
      GY3(5)=2*C3/SQRT(3.)
      REX=EXP((ED-QQ)/(2*BETA))
      IF(QQ.LT.1.E-20)30,40
0     X=RI**2*REX/15
      GX1=-X*Q1/BETA
      GX2=-X*Q2/BETA
      GX3=-X*Q3/BETA
      GO TO 20
0     Z=Q*RI
      BJ1=SIN(Z)/Z**2-COS(Z)/Z
      BJ2=(3/Z**3-1/Z)*SIN(Z)-3/Z**2*COS(Z)
      X=BJ2*REX/QQ
      DX=X*(RI*BJ1/BJ2-Q/BETA-5/Q)
      GX1=DX*Q1/Q
      GX2=DX*Q2/Q
      GX3=DX*Q3/Q
0     DO 10 I=1,5
0     D(K,I)=C*(Y(I)*(GX1*DQ1+GX2*DQ2+GX3*DQ3)+X*(GY1(I)*DC1+GY2(I)*DQ2
     1+GY3(I)*DQ3)-CE1*X*Y(I)/2)
      RETURN
      END
M
      SUBROUTINE DHAM(QJ,H)
      THIS SUBROUTINE GENERATES RHO-DERIVATIVE OF THE TOTAL HAMILTONIAN
      DIMENSION H(12,12),QK(3),D(5,5),S(7,7),SD(7,5),QJ(3)
      COMMON/E/I2
      COMMON/G/INV
      GO TO (10,20),INV
0     QK(1)=QJ(1)
      QK(2)=QJ(2)
      QK(3)=QJ(3)
      GO TO 30
0     QK(1)=QJ(3)
      QK(2)=QJ(2)
      QK(3)=QJ(1)
0     CALL RELATT(QK)
      CALL DHSS(QK,S)
      CALL DHDD(QK,D)
      CALL DHSD(QK,SD)
      DO 1 I=1,I2
      DO 1 J=1,I2
1     H(I,J)=S(I,J)
      DO 2 I=1,5
      DO 2 J=1,5
2     H(I+I2,J+I2)=D(I,J)
      DO 3 I=1,I2
      DO 3 J=1,5
3     H(I,J+I2)=H(J+I2,I)=SD(I,J)
      RETURN
      END
```

```
*ROOTS
      SUBROUTINE ROOTS(KX,KY,KZMIN,KZMAX,DKZ,KZROOT,NROOTS,SUMDET)
      DIMENSION KZROOT(6)
      REAL KX,KY,KZ,KZMAX,KZMIN,KZROOT,KO
      NBAK=0
      SL=0.0
      NROOTS=0
      SUMDET=0.0
      CUTOFF=KZMAX+DKZ
      NCALD=0
      KZ=KZMIN-DKZ
   40 KZ=KZ+DKZ
      IF(KZ.GT.CUTOFF) GO TO 90
      NCALD=NCALD+1
   45 CALL SECUL(KX,KY,KZ,DET)
      IF(NBAK.EQ.1) GO TO 80
      SD=SIGN(1.,DET)
      IF (SL.EQ. 0.0)  SL=SD
      IF (NCALD.EQ.1) DET1=DET
      IF(NCALD.EQ.2)  DET2=DET
      IF(NCALD.LT.3)  GO TO 40
      IF(SD.NE.SL)  GO TO 75
      DET1=DET2
      DET2=DET
      GO TO 40
COMMENT-  HERE BEGINS NEWTONS METHOD FOR ROOT DETERMINATION
   75 C=.5*(DET+DET1-2.*DET2)
      B=.5*(DET-DET1)
      RT=SQRT(B*B-4.*DET2*C)
      IF(ABS(-B+RT) .GT. ABS(-B-RT))  RT=-RT
      DKN=.5*(-B+RT)/C
      KO=KZ
      DETO=DET
      SL=SD
      KZ=KZ+(DKN-1.)*DKZ
      NBAK=1
      GO TO 45
   80 NBAK=0
      KZ=KZ-DKZ*DET/(B+2.*C*DKN)
      IF(KZ.GT.KZMAX) GO TO 90
COMMENT- HERE  IS WHERE OUTPUT  MUST BE PLACED
      NROOTS=NROOTS+1
      SUMDET=SUMDET+ABS(DET)
      KZROOT(NROOTS)=KZ
      KZ=KO
      DET1=DET2
      DET2=DETO
      GO TO 40
   90 CONTINUE
      RETURN
      END
*SECUL
      SUBROUTINE SECUL(K1,K2,K3,DET)
C     THIS SUBROUTINE EVALUATES DETERMINENTAL EQUATION
      DIMENSION P(12,12),OK(3),YMAT(12,12),JD(12)
      REAL K1,K2,K3
      COMMON/E/I2
      COMMON/F/AO,BETA,NBAND,EFO
      OK(1)=K1
      OK(2)=K2
      OK(3)=K3
      CALL HAM(OK,P)
      N=I2+5
      DO 20 I=1,N
   20 P(I,I)=P(I,I)-EFO
      CALL DETERE(N,P,DET,12,YMAT,JD)
      RETURN
      END
*TEST
      SUBROUTINE TEST(Q1,Q2,Q3,NRBAND)
C     THIS SUBROUTINE COMPUTES EIGENVALUES AND EIGENVECTORS OF
C     HAMILTONIAN AND DETERMINES EFFECTIVE BAND NUMBERS
      DIMENSION QK(3),B(12,12)
      COMMON/C/E2(12),V2(12,12)
      COMMON/E/I2
      COMMON/F/AO,BETA,NBAND,EFO
  977 FORMAT(1HO,*LE POINT KX=*E13.4*  KY=*E13.4*  KZ=*E13.4*  EST UNE M
     1AUVAISE SOL. DE L"EQUATION SECULAIRE*)
      QK(1)=Q1
      QK(2)=Q2
      QK(3)=Q3
      N=I2+5
      CALL HAM(QK,B)
      CALL DIAGON(B,V2,E2,N)
      EMIN=ABS(E2(1)-EFO)
      NRBAND=1
      DO 60 I=2,N
      IF(ABS((E2(I)-EFO)-EMIN).LT.1E-13.AND.I.EQ.NBAND)GO TO 100
      IF(ABS(E2(I)-EFO).LT.EMIN)70,60
   70 EMIN=ABS(E2(I)-EFO)
      NRBAND=I
      GO TO 60
  100 PRINT 977,Q1,Q2,Q3
      GO TO 80
   60 CONTINUE
   80 CONTINUE
      RETURN
      END
*DERIV
      SUBROUTINE DERIV(QK,GEO,DEO,DED)
C     THIS SUBROUTINE EVALUATES GRADIENT, RHO- AND ED-DERIVATIVES
      DIMENSION QJ(3),QK(3),QL(3),AA(12,12),A(12,12),D1(12,12),D2(12,12)
     1,D3(12,12)
      COMMON/C/E2(12),V2(12,12)
      COMMON/E/I2
      COMMON/F/AO,BETA,NBAND,EFO
      COMMON/L/E11,E15,E16,E21,E81,E101,E106,E111,E121,E146,E155,E156,
     1G11,G13,G22,G53,G81,G91,G131,G133,G141,G151,G153,
     2PI,DE,ED,TAU,FAC1,CE1,CE2,CE3,RI,GX(7),GY(7),GZ(7)
      DATA DQ/2E-5/
      QJ(1)=QL(1)=QK(1)
      QJ(2)=QL(2)=QK(2)
      QJ(3)=QK(3)-DQ/2
      QL(3)=QK(3)+DQ/2
      GEO=DEO=DED=.0
      CALL HAM(QL,AA)
      CALL HAM(QJ,A)
      CALL DHAM(QK,D2)
      N=I2+5
      DO 10 I=1,N
      DO 10 J=1,N
      D1(I,J)=AA(I,J)-A(I,J)
      D3(I,J)=.0
      IF(J.EQ.I.AND.J.GT.I2)D3(I,J)=1.
      DED=DED+V2(I,NBAND)*D3(I,J)*V2(J,NBAND)
      GEO=GEO+V2(I,NBAND)*D1(I,J)*V2(J,NBAND)
   10 DEO=DEO+V2(I,NBAND)*D2(I,J)*V2(J,NBAND)
      GEO=GEO/ DQ
      RETURN
      END
*DAREA
      SUBROUTINE DAREA(I,QX,QY,QZ,R1,R2,R3)
C     THIS SUBROUTINE EVALUATES INTEGRANTS
      DIMENSION QK(3)
  200 FORMAT(1X,I1,2F12.3,18X,3E12.3,18X,3E12.3)
      QK(1)=QX
      QK(2)=QY
      QK(3)=QZ
      CALL DERIV(QK,GEO,DEO,DED)
      R1=1/GEO
      R2=DEO/GEO
      R3=DED/GEO
      PRINT 200,I,QX,QY,GEO,DEO,DED,R1,R2,R3
      RETURN
      END
*DIAGON
      SUBROUTINE DIAGON(A,Z,D,N)
      DIMENSION A(12,12),Z(12,12),D(12),E(12)
      DATA EPS/9.E-08/                                                  DIAG  4
      DATA TOL/1.E-18/                                                  DIAG  5
      Z(1,1)=1.                                                         DIAG  6
      IF(N.LE.1) GO TO 219                                              DIAG  7
      DO 1 I=1,N                                                        DIAG  8
      DO 1 J=1,N                                                        DIAG  9
      Z(I,J)=A(I,J)                                                     DIAG 10
1     CONTINUE                                                          DIAG 11
C                                                                       DIAG 12
      DO 9 II=2,N                                                       DIAG 13
      L=N-II                                                            DIAG 14
      I=L+2                                                             DIAG 15
      F=Z(I,I-1)                                                        DIAG 16
      G=0.                                                              DIAG 17
      IF(L.EQ.0) GOTO 100                                               DIAG 18
      DO 2 K=1,L                                                        DIAG 19
      G=G+Z(I,K)**2                                                     DIAG 20
2     CONTINUE                                                          DIAG 21
100   CONTINUE                                                          DIAG 22
      H=G+F*F                                                           DIAG 23
```

```
      IF(G.GT.TOL) GOTO 3
      E(I)=F
      H=0.
      GOTO 9
3     L=L+1
      G=-SIGN(SQRT(H),F)
      E(I)=G
      H=H-F*G
      Z(I,I-1)=F-G
      F=0.
      DO 6 J=1,L
      Z(J,I)=Z(I,J)/H
      G=0.
      DO 4 K=1,J
      G=G+Z(J,K)*Z(I,K)
4     CONTINUE
      J1=J+1
      IF(J1.GT.L) GOTO 110
      DO 5 K=J1,L
      G=G+Z(K,J)*Z(I,K)
5     CONTINUE
110   CONTINUE
      E(J)=G/H
      F=F+G*Z(J,I)
6     CONTINUE
      HH=F/(H+H)
      DO 8 J=1,L
      F=Z(I,J)
      G=E(J)-HH*F
      E(J)=G
      DO 7 K=1,J
      Z(J,K)=Z(J,K)-F*E(K)-G*Z(I,K)
7     CONTINUE
8     CONTINUE
9     D(I)=H
      D(1)=0.
      E(1)=0.
      DO 15 I=1,N
      L=I-1
      IF(ABS(D(I)).LT.1.E-08)GO TO 13
      IF(L.EQ.0) GOTO 13
      DO 12 J=1,L
      G=0.
      DO 10 K=1,L
      G=G+Z(I,K)*Z(K,J)
10    CONTINUE
      DO 11 K=1,L
      Z(K,J)=Z(K,J)-G*Z(K,I)
11    CONTINUE
12    CONTINUE
13    D(I)=Z(I,I)
      Z(I,I)=1.
      IF(L.EQ.0) GOTO 15
      DO 14 J=1,L
      Z(I,J)=0.
      Z(J,I)=0.
14    CONTINUE
15    CONTINUE
      DO 201 I=2,N
      E(I-1)=E(I)
201   CONTINUE
      E(N)=0.
      B=0.
      F=0.
      DO 212 L=1,N
      J=0
      H=EPS*(ABS(D(L))+ABS(E(L)))
      IF(B.LT.H) B=H
      DO 202 M=L,N
      IF(ABS(E(M))-B)203,203,202
202   CONTINUE
203   CONTINUE
      IF(M.EQ.L) GOTO 211
204   CONTINUE
      IF(J.EQ.30) GOTO 217
      J=J+1
      P=(D(L+1)-D(L))/(2.*E(L))
      R=SQRT(P*P+1.)
      H = D(L) - E(L)/(P+SIGN(R,P))
      DO 205 I=L,N
      D(I)=D(I)-H
205   CONTINUE
      F=F+H
      P=D(M)
```

```
DIAG 24             C=1.
DIAG 25             S=0.
DIAG 26             M1=M-1
DIAG 27             ML=M1+L
DIAG 28             DO 210
DIAG 29             I=ML-II
DIAG 30             G=C*E(I
DIAG 31             H=C*P
DIAG 32             IF(ABS(
DIAG 33       206   CONTINU
DIAG 34             C=E(I)/
DIAG 35             R=SQRT(
DIAG 36             E(I+1)=
DIAG 37             S=C/R
DIAG 38             C=1./R
DIAG 39             GO TO 2
DIAG 40       207   CONTINU
DIAG 41             C=P/E(I
DIAG 42             R=SQRT(
DIAG 43             E(I+1)=
DIAG 44             S=1./R
DIAG 45             C=C/R
DIAG 46       208   CONTINU
DIAG 47             P=C*D(I
DIAG 48             D(I+1)=
DIAG 49             DO 209
DIAG 50             H=Z(K,I
DIAG 51             Z(K,I+1
DIAG 52             Z(K,I)=
DIAG 53       209   CONTINU
DIAG 54       210   CONTINU
DIAG 55             E(L)=S*
DIAG 56             D(L)=C*
DIAG 57             IF(ABS(
DIAG 58       211   CONTINU
DIAG 59             D(L)=D(
DIAG 60       212   CONTINU
DIAG 61             N1=N-1
DIAG 62             DO 216
DIAG 63             K=I
DIAG 64             P=D(I)
DIAG 65             II=I+1
DIAG 66             DO 214
DIAG 67             IF(D(J)
DIAG 68       213   CONTINU
DIAG 69             K=J
DIAG 70             P=D(J)
DIAG 71       214   CONTINU
DIAG 72             IF(K.EQ
DIAG 73             D(K)=D(
DIAG 74             D(I)=P
DIAG 75             DO 215
DIAG 76             P=Z(J,I
DIAG 77             Z(J,I)=
DIAG 78             Z(J,K)=
DIAG 79       215   CONTINU
DIAG 80       216   CONTINU
DIAG 81       219   RETURN
DIAG 82       217   CONTINU
DIAG 83             STOP 1
DIAG 84             END
DIAG 85       *DETERE
DIAG 86             SUBROUT
DIAG 87       C     DEFINI
DIAG 88       C     N
DIAG 89       C     XMAT
DIAG 90       C     VALUE
DIAG 91       C     MD
DIAG 92       C     YMAT
DIAG 93       C     JD
DIAG 94             DIMENSI
DIAG 95             DO 101
DIAG 96             JD(J)=(
DIAG 97             DO101K=
DIAG 98       101   YMAT(J
DIAG 99             NM1=N-
DIAG100             VALUE=
DIAG101             FS=1.0
DIAG102             IF(NM1
DIAG103       102   VALUE=
DIAG104             RETURN
DIAG105       103   DO1NN=
DIAG106             MX=1
DIAG107             DO2K=1
```

```
)                                                                       DIAG108
                                                                        DIAG109
                                                                        DIAG110
                                                                        DIAG111
  II=L,M1                                                               DIAG112
                                                                        DIAG113
  )                                                                     DIAG114
                                                                        DIAG115
 P)-ABS(E(I)))207,206,206                                               DIAG116
 E                                                                      DIAG117
 P                                                                      DIAG118
  C*C+1.)                                                               DIAG119
  S*P*R                                                                 DIAG120
                                                                        DIAG121
                                                                        DIAG122
  08                                                                    DIAG123
  E                                                                     DIAG124
  )                                                                     DIAG125
  C*C+1.)                                                               DIAG126
  S*E(I)*R                                                              DIAG127
                                                                        DIAG128
                                                                        DIAG129
  E                                                                     DIAG130
  )-S*G                                                                 DIAG131
  H+S*(C*G+S*D(I))                                                      DIAG132
  K=1,N                                                                 DIAG133
  +1)                                                                   DIAG134
  )=S*Z(K,I)+C*H                                                        DIAG135
  C*Z(K,I)-S*H                                                          DIAG136
  E                                                                     DIAG137
  E                                                                     DIAG138
  P                                                                     DIAG139
  P                                                                     DIAG140
  E(L))-B)211,211,204                                                   DIAG141
  E                                                                     DIAG142
 L)+F                                                                   DIAG143
0 E                                                                     DIAG144
                                                                        DIAG145
  I=1,N1                                                                DIAG146
                                                                        DIAG147
                                                                        DIAG148
 0                                                                      DIAG149
  J=II,N                                                                DIAG150
  -P) 213,214,214                                                       DIAG151
  IE                                                                    DIAG152
                                                                        DIAG153
                                                                        DIAG154
  IE                                                                    DIAG155
 ,I) GOTO 216                                                           DIAG156
2( I)                                                                   DIAG157
10                                                                      DIAG158
  J=1,N                                                                 DIAG159
  )                                                                     DIAG160
  Z(J,K)                                                                DIAG161
AA P                                                                    DIAG162
  IE                                                                    DIAG163
  IE                                                                    DIAG164
                                                                        DIAG167
  IE                                                                    DIAG168
  1111                                                                  DIAG169
                                                                        DIAG170
1(
  INE DETERE(N,XMAT,VALUE,MD,YMAT,JD)                                   DET
  IONS                                                                  DET   D
  = GRANDEUR DE LA MATRICE (NOMBRE DE LIGNES ET COLONNES)               DET   D
2( = MATRICE ORIGINALE, NON MODIFIEE.                                   DET   D
  = VALEUR DU DETERMINANT.                                              DET   D
  = DIMENSIONS DES MATRICES XMAT ET YMAT.                               DET   D
3( = MATRICE TRANSFORMEE.                                               DET   D
  = VECTEUR AUXLILIAIRE.                                                DET   D
  ON XMAT(MD,MD),YMAT(MD,MD),JD(MD)                                     DET   1
  )=1,N                                                                 DET   1
  )                                                                     DET   2
  =1,N                                                                  DET   2
  ,K)=XMAT(J,K)                                                         DET   3
  )                                                                     DET   3
  1.0                                                                   DET   4
  .                                                                     DET   4
  )102,102,103                                                          DET   5
  XMAT(1,1)                                                             DET   5
                                                                        DET   6
  1,NM1                                                                 DET   6
                                                                        DET   7
  ,N                                                                    DET   7
```

```
      IF( ABS(YMAT(NN,K))- ABS(YMAT(NN,MX)))2,2,3                       DET   8
    3 MX=K                                                              DET   8
    2 CONTINUE                                                          DET   9
      FS = -FS                                                          DET   9
      DO 40 KK=1,MX                                                     DET  10
      IF(JD(KK))40,41,40                                                DET  10
   41 FS = -FS                                                          DET  11
   40 CONTINUE                                                          DET  11
      JD(MX) = 1                                                        DET  12
      NP1=NN+1                                                          DET  12
      DO30K=NP1,N                                                       DET  13
      U=YMAT(K,MX)/YMAT(NN,MX)                                          DET  13
      DO4KK=1,N                                                         DET  14
    4 YMAT(K,KK)=YMAT(K,KK)-U*YMAT(NN,KK)                               DET  14
   30 YMAT(K,MX)=0.0                                                    DET  15
      VALUE=VALUE*YMAT(NN,MX)                                           DET  15
    1 CONTINUE                                                          DET  16
      DO31K=1,N                                                         DET  16
      IF(YMAT(N,K))32,31,32                                             DET  17
   32 VALUE=VALUE*YMAT(N,K)* FS                                         DET  17
      RETURN                                                            DET  18
   31 CONTINUE                                                          DET  18
      VALUE=0.0                                                         DET  19
      RETURN                                                            DET  19
      END                                                               DET  20
*AIG20
      OVERLAY(LEO,2,0)
      PROGRAM AIG20
      COMMON/AIG/AIGOVR,KZMIN,KZMAX
      COMMON/A/DKXY,Z,A,NR,NEND,KPERP,KZ,NB
      DIMENSION NB(500),Z(130),A(130)
      REAL KPERP(500),KZ(500)
      IF(AIGOVR.EQ.3HOSF)
     1CALL QSF(DKXY,Z,A,NR)
      IF(AIGOVR.EQ.5HGRAPH)
     1CALL GRAPH(NEND,KPERP,KZ,NB,.0,.0,KZMIN,KZMAX)
      END
*QSF
      SUBROUTINE QSF(H,Y,Z,NDIM)
C
C     PURPOSE
C        TO COMPUTE THE VECTOR OF INTEGRAL VALUES FOR A GIVEN
C        EQUIDISTANT TABLE OF FUNCTION VALUES.
C
C     USAGE
C        CALL QSF(H,Y,Z,NDIM)
C
C     DESCRIPTION OF PARAMETERS
C        H      - THE INCREMENT OF ARGUMENT VALUES.
C        Y      - THE INPUT VECTOR OF FUNCTION VALUES.
C        Z      - THE RESULTING VECTOR OF INTEGRAL VALUES. Z MAY BE
C                 IDENTICAL WITH Y.
C        NDIM   - THE DIMENSION OF VECTORS Y AND Z.
C
C     REMARKS
C        NO ACTION IN CASE NDIM LESS THAN 3.
C
C     SUBROUTINES AND FUNCTION SUBPROGRAMS REQUIRED
C        NONE
C
C     METHOD
C        BEGINNING WITH Z(1)=0, EVALUATION OF VECTOR Z IS DONE BY
C        MEANS OF SIMPSONS RULE TOGETHER WITH NEWTONS 3/8 RULE OR A
C        COMBINATION OF THESE TWO RULES. TRUNCATION ERROR IS OF
C        ORDER H**5 (I.E. FOURTH ORDER METHOD). ONLY IN CASE NDIM=3
C        TRUNCATION ERROR OF Z(2) IS OF ORDER H**4.
C        FOR REFERENCE, SEE
C        (1) F.B.HILDEBRAND, INTRODUCTION TO NUMERICAL ANALYSIS,
C            MCGRAW-HILL, NEW YORK/TORONTO/LONDON, 1956, PP.71-76.
C        (2) R.ZURMUEHL, PRAKTISCHE MATHEMATIK FUER INGENIEURE UND
C            PHYSIKER, SPRINGER, BERLIN/GOETTINGEN/HEIDELBERG, 1963
C            PP.214-221.
C
C     ..................................................................
C
      DIMENSION Y(1),Z(1)
C
      HT=H/3.
      IF(NDIM-5)7,8,1
C
C     NDIM IS GRATER THAN 5. PREPARATIONS OF INTEGRATION LOOP
    1 SUM1=Y(2)+Y(2)
      SUM1=SUM1+SUM1
      SUM1=HT*(Y(1)+SUM1+Y(3))
      AUX1=Y(4)+Y(4)
      AUX1=AUX1+AUX1
      AUX1=SUM1+HT*(Y(3)+AUX1+Y(5))
      AUX2=HT*(Y(1)+3.875*(Y(2)+Y(5))+2.625*(Y(3)+Y(4))+Y(6))
      SUM2=Y(5)+Y(5)
      SUM2=SUM2+SUM2
      SUM2=AUX2-HT*(Y(4)+SUM2+Y(6))
      Z(1)=0.
      AUX=Y(3)+Y(3)
      AUX=AUX+AUX
      Z(2)=SUM2-HT*(Y(2)+AUX+Y(4))
      Z(3)=SUM1
      Z(4)=SUM2
      IF(NDIM-6)5,5,2
C
C     INTEGRATION LOOP
    2 DO 4 I=7,NDIM,2
      SUM1=AUX1
      SUM2=AUX2
      AUX1=Y(I-1)+Y(I-1)
      AUX1=AUX1+AUX1
      AUX1=SUM1+HT*(Y(I-2)+AUX1+Y(I))
      Z(I-2)=SUM1
      IF(I-NDIM)3,6,6
    3 AUX2=Y(I)+Y(I)
      AUX2=AUX2+AUX2
      AUX2=SUM2+HT*(Y(I-1)+AUX2+Y(I+1))
    4 Z(I-1)=SUM2
    5 Z(NDIM-1)=AUX1
      Z(NDIM)=AUX2
      RETURN
    6 Z(NDIM-1)=SUM2
      Z(NDIM)=AUX1
      RETURN
C     END OF INTEGRATION LOOP
C
    7 IF(NDIM-3)12,11,8
C
C     NDIM IS EQUAL TO 4 OR 5
    8 SUM2=1.125*HT*(Y(1)+Y(2)+Y(2)+Y(2)+Y(3)+Y(3)+Y(3)+Y(4))
      SUM1=Y(2)+Y(2)
      SUM1=SUM1+SUM1
      SUM1=HT*(Y(1)+SUM1+Y(3))
      Z(1)=0.
      AUX1=Y(3)+Y(3)
      AUX1=AUX1+AUX1
      Z(2)=SUM2-HT*(Y(2)+AUX1+Y(4))
      IF(NDIM-5)10,9,9
    9 AUX1=Y(4)+Y(4)
      AUX1=AUX1+AUX1
      Z(5)=SUM1+HT*(Y(3)+AUX1+Y(5))
   10 Z(3)=SUM1
      Z(4)=SUM2
      RETURN
C
C     NDIM IS EQUAL TO 3
   11 SUM1=HT*(1.25*Y(1)+Y(2)+Y(2)-.25*Y(3))
      SUM2=Y(2)+Y(2)
      SUM2=SUM2+SUM2
      Z(3)=HT*(Y(1)+SUM2+Y(3))
      Z(1)=0.
      Z(2)=SUM1
   12 RETURN
      END
*GRAPH
      SUBROUTINE  GRAPH(N,X,Y,NB,XXMIN,XXMAX,YYMIN,YYMAX)
      DIMENSION IC(129,78),XAXIS(13)
      DIMENSION X(500),Y(500),NB(500)
  899 FORMAT(1H ,4X,2HKZ,129R1)
  900 FORMAT(7X,129R1)
  901 FORMAT(1X,F5.3,1X,129R1)
  902 FORMAT(1H ,F9.3,12(5X,F5.3),3X,3HKXY)
  912 FORMAT(1H ,*KXYMIN=*F7.4*    KXYMAX=*F7.4*    KZMIN=*F7.4*    KZMA
     1X=*F7.4*     DKXY=*F7.4*     DKZ=*F7.4)
  913 FORMAT(1H+,112X,I4,17H POINTS OFF-SCALE)
      NBTEST=1
      XMIN=XXMIN
      YMIN=YYMIN
      XMAX=XXMAX
      YMAX=YYMAX
      NOUT=0
      NXMAX=128
```

```
      NYMAX=78
      IF(XMAX.EQ.0..AND. XMIN.EQ.0.)  GO TO 3
      GO TO 6
    3 CONTINUE
      XMIN=1.0E20
      XMAX=-1.0E20
      DO 5 I=1,N
      XMIN=AMIN1(XMIN,X(I))
    5 XMAX=AMAX1(XMAX,X(I))
    6 CONTINUE
      IF(YMAX.EQ.0.0 .AND. YMIN.EQ.0.0) GO TO 7
      GO TO 15
    7 CONTINUE
      YMIN=1.0E20
      YMAX=-1.0E20
      DO 10 I=1,N
      YMIN=AMIN1(YMIN,Y(I))
   10 YMAX=AMAX1(YMAX,Y(I))
   15 CONTINUE
C  THE FOLLOWING ASSURES A SQUARE PLOT ALWAYS
      XO=(XMAX-XMIN)/2.0 +XMIN
      YO=(YMAX-YMIN)/2.0 +YMIN
      IF(XMAX-XO-(YMAX-YO) )  72,72,71
   71 YMAX=YO+XMAX-XO
      YMIN=YO-(XMAX-XO)
      GO TO 73
   72 XMAX=XO+YMAX-YO
      XMIN=XO-(YMAX-YO)
   73 CONTINUE
      DY=(YMAX-YMIN)/FLOAT(NYMAX-1)
      DX=(XMAX-XMIN)/FLOAT(NXMAX-1)
      DO 20 I=1,NXMAX
      DO 20 J=1,NYMAX
   20 IC(I,J)=1H
      DO 321  I=1,NXMAX
  321 IC(I,1)=1H-
      DO 322 J=1,NYMAX
  322 IC(1,J)=1H:
      DO 37 I=1,NXMAX,10
   37 IC(I,1)=1H'
      DO 32  I=1,N
      XX=(X(I)-XMIN)/DX
      NXROW=IFIX(XX)+1
      IF(ABS(XX-FLOAT(IFIX(XX))).GT. .5) NXROW=NXROW+1
      YY=(Y(I)-YMIN)/DY
      NYCOL=IFIX(YY)+1
      IF(ABS(YY-FLOAT(IFIX(YY))).GT. .5) NYCOL=NYCOL+1
C:  NEXT INSTRUCTION  REDUNDANT EXCEPT WHEN PLOT WITH NO SCALING
      IF(NYCOL.GT.NYMAX .OR. NYCOL.LT.1) GO TO 30
      IF(NXROW.GT.NXMAX .OR. NXROW.LT.1)  GO TO 30
      IF(NBTEST.EQ.1)  GO TO 290
      IC(NXROW,NYCOL)=1H*
      GO TO 31
  290 IF(NB(I).EQ.1)  IC(NXROW,NYCOL)=1H1
      IF(NB(I).EQ.2)  IC(NXROW,NYCOL)=1H2
      IF(NB(I).EQ.3)  IC(NXROW,NYCOL)=1H3
      IF(NB(I).EQ.4)  IC(NXROW,NYCOL)=1H4
      IF(NB(I).EQ.5)  IC(NXROW,NYCOL)=1H5
      IF(NB(I).EQ.6)  IC(NXROW,NYCOL)=1H6
      IF(NB(I).EQ.-1.OR.NB(I).GT.6)  IC(NXROW,NYCOL)=1H*
      GO TO 31
   30 NOUT=NOUT+1
   31 CONTINUE
   32 CONTINUE
      PRINT 899, (IC(NX,NYMAX),NX=1,NXMAX)
      DO 50 NY=2,NYMAX
      J=NYMAX-NY+1
      IF(J-10*IFIX(.1*FLOAT(J)) .EQ. 1)  GO TO 40
      PRINT 900,(IC(NX,J),NX=1,NXMAX)
      GO TO 49
   40 YAXIS=YMIN+FLOAT(J-1)*DY
      PRINT 901,YAXIS,(IC(NX,J),NX=1.NXMAX)
   49 CONTINUE
   50 CONTINUE
      J=0
      DO 60 I=1,NXMAX,10
      J=J+1
   60 XAXIS(J)=XMIN+FLOAT(I-1)*DX
      PRINT 902, XAXIS
      PRINT 912, XMIN,XMAX,YMIN,YMAX,DX,DY
      IF (NOUT.GT.0)  PRINT 913, NOUT
      RETURN
      END
```

APPENDICE B

Calcul d'intégrales dans l'espace réciproque

Le calcul d'un grand nombre de propriétés du solide cristallin est associé à des sommations sur la zone de Brillouin. Nous ne nous occuperons ici que de grandeurs qui appartiennent à la classe dite "des fonctions spectrales des solides", et dont nous donnerons la définition plus bas. L'essentiel du contenu de cet appendice est tiré des revues de Gilat (1972, 1976).

Le calcul des spectres dans un solide se ramène à l'évaluation de la partie imaginaire ou réelle d'une fonction de Green, ou "fonction spectrale", définie par

$$G(E) = \lim_{\eta \to 0+} \frac{1}{N} \sum_{\underline{k}} F(\underline{k})(E - \varepsilon(\underline{k}) - i\eta)^{-1} \quad . \qquad (B.1)$$

Les parties imaginaires et réelles de G(E), que l'on écrit I(E) et R(E) sont données par

$$I(E) = \frac{1}{N} \sum_{\underline{k}} F(\underline{k})\delta(E-\varepsilon(\underline{k})) = \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \int_{ZB} F(\underline{k})\delta(E-\varepsilon(\underline{k}))d^3k \qquad (B.2)$$

$$R(E) = \frac{1}{N} \sum_{\underline{k}} F(\underline{k})(E-\varepsilon(\underline{k}))^{-1} = \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \int_{ZB} F(\underline{k})\ (E-\varepsilon(\underline{k}))^{-1} d^3k. \qquad (B.3)$$

Dans le contexte de notre travail, $\varepsilon(\underline{k})$ est le spectre d'énergie, et $F(\underline{k})$ est une fonction que nous ne préciserons pas, mais qui peut avoir la signification, dans le cadre de la spectroscopie X par exemple, d'une probabilité de transition. Dans ce qui va suivre, nous poserons $F(\underline{k}) = 1$, ce qui a pour conséquence que I(E) devient la densité d'états habituelle, mais la généralisation des résultats est évidente. De plus, nous discuterons uniquement ici des méthodes numériques d'évaluation

de I(E). Notons cependant que I(E) et R(E) ne sont pas indépendants et obéissent à la relation de Kramers-Krönig

$$R(E) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} I(\alpha)/(\alpha-E)\, d\alpha \ . \qquad (B.4)$$

Pour comparer les avantages des différentes méthodes de calcul, nous introduirons une résolution effective N_E définie comme étant le domaine d'énergies $E_{max} - E_{min}$ accessible au calcul divisé par la résolution ΔE de l'énergie

$$N_E = (E_{max} - E_{min})/\Delta E \ . \qquad (B.5)$$

Passons maintenant brièvement en revue les différentes méthodes numériques permettant d'évaluer I(E).

(i) Méthode dite "Root Sampling".

On résout la relation (B.2) pour un nombre N_k élevé de valeurs de $\underline{k}_c$ à l'intérieur du domaine irréductible de la zone de Brillouin puis on trie les valeurs propres $\varepsilon(\underline{k}_c)$ et on les range dans les intervalles d'énergie définis par $(E, E + \Delta E)$, où ΔE est le pas choisi. Le nombre d'énergies tombant dans chaque intervalle représente alors I(E). Cette méthode, quoique correcte et très simple, présente une convergence lente.

(ii) Méthode discrète linéaire.

Un grave défaut de la méthode précédente est la dépense de temps d'ordinateur que nécessite l'évaluation du spectre pour chaque point $\underline{k}_c$. L'idée de la méthode discrète linéaire consiste à utiliser les gradients d'énergie $\nabla\varepsilon(\underline{k})\,|_{\underline{k}=\underline{k}_c}$ calculés en un nombre restreint de vecteurs $\underline{k}_c$ pour obtenir le terme linéaire du développement de Taylor autour de chaque $\underline{k}_c$

$$\varepsilon(\underline{k}) = \varepsilon(\underline{k}_c) + (\nabla\varepsilon(\underline{k})|_{\underline{k}=\underline{k}_c}, \underline{k}-\underline{k}_c) + \tfrac{1}{2}(\nabla^{\otimes 2}\varepsilon(\underline{k})|_{\underline{k}=\underline{k}_c}, (\underline{k}-\underline{k}_c)^{\otimes 2}) + \ldots \ . \qquad (B.6)$$

A l'aide de ce développement, il est possible d'obtenir en un temps très bref un grand nombre de nouvelles valeurs de $\varepsilon(\underline{k})$ au voisinage de $\underline{k}_c$. Cette méthode présente cependant les limitations qui découlent de sa nature discrète.

(iii) Méthode discrète quadratique

La même remarque est également valable dans ce cas, où l'on a simplement ajouté les termes quadratiques dans la série de Taylor, autour de chaque point $\underline{k}_c$. Ceci permet cependant d'étendre le domaine de validité du développement de $\varepsilon(k)$ au voisinage de $\underline{k}_c$, et par conséquent d'augmenter encore le nombre total de valeurs d'énergie utilisées pour le calcul de I(E). C'est, dans les grandes lignes, l'idée utilisée en particulier par Mueller et al. (1971).

(iv) Méthode analytique linéaire

Avec la méthode analytique linéaire proposée par Gilat et Raubenheimer (1966), on conserve l'approximation linéaire de l'énergie au voisinage de chaque point $\underline{k}_c$, comme sous (ii); cependant, au lieu d'un échantillonnage de nature discrète, on utilise une intégration analytique à l'intérieur de microcellules entourant les points $\underline{k}_c$. Il en résulte que la contribution à I(E) provenant de chaque microcellule est représentée par une densité spectrale continue au lieu d'un ensemble discret de valeurs, comme dans le cas des méthodes précédentes. De ce fait, la convergence est améliorée, et la résolution N_E pour un nombre de points N_k donné peut être considérablement augmentée.

(v) Méthode hybride

Il est enfin possible de combiner les méthodes analytique linéaire et discrète quadratique de la manière suivante: à partir d'un réseau de points grossier, on crée un réseau fin dont on calcule les énergies correspondantes au moyen d'un développement en série jusqu'à l'ordre 2. On applique ensuite la

méthode analytique linéaire pour chaque microcellule entourant les points du réseau fin.

Lorsqu'une résolution N_E supérieure à 10^2 est exigée, seules les quatre dernières méthodes sont d'un emploi raisonnable. L'intérêt de la méthode Root Sampling réside uniquement dans sa simplicité. Avant d'en venir à des considérations touchant la précision de ces méthodes, mentionnons encore brièvement quelques généralités. Dans le cas de l'intégration analytique, on choisira les vecteurs $\underline{k}_c$ de manière à ce qu'ils forment un réseau régulier, ce qui permet d'y associer des microcellules de forme déterminée. Une condition concernant ces dernières est qu'elles remplissent de manière exhaustive le domaine irréductible de la zone de Brillouin. Un débordement dans le domaine irréductible voisin peut cependant être compensé par l'utilisation de facteurs de poids convenables. Il est possible de montrer que l'emploi de microcellules de forme soit cubique (Gilat et Raubenheimer (1966), Raubenheimer et Gilat (1966)), soit prismatique à base rectangulaire ou triangulaire (Raubenheimer et Gilat (1967, 1968), Gilat et Kam (1969), Gilat et Bohlin (1969)), soit encore tétraédrique (Jepson et Andersen (1971)), est avantageux. A l'exception de la méthode Root Sampling, qui n'exige que la connaissance du spectre $\varepsilon(\underline{k}_c)$, ces méthodes nécessitent le calcul de $\nabla\varepsilon(\underline{k})|_{\underline{k}=\underline{k}_c}$ et éventuellement de $\nabla^{\otimes 2}\varepsilon(\underline{k})|_{k=\underline{k}_c}$. Il existe au moins quatre méthodes pour calculer ces coefficients:

(i) la méthode analytique, utilisable seulement dans la situation exceptionnelle où le spectre est connu analytiquement.

(ii) La méthode utilisant la formule (2.58), ou sa généralisation au second ordre; notons à ce propos que la relation (2.58) est souvent appelée dans la littérature théorème de Hellman-Feynman.

(iii) La méthode d'extrapolation (perturbation), qui consiste à évaluer l'hamiltonien en trois points très voisins situés sur

les axes cartésiens passant par $\underline{k}_c$. La valeur absolue $|\delta\underline{k}_c|$ des distances à ces points étant choisie de manière à être très inférieure à la dimension linéaire de la cellule d'intégration, il est possible d'utiliser la théorie de perturbation pour calculer $\nabla\varepsilon(\underline{k})|_{\underline{k}=\underline{k}_c}$.

(iv) La méthode d'interpolation qui consiste à trouver les valeurs de $\varepsilon(\underline{k}_c)$, $\nabla\varepsilon(\underline{k})|_{\underline{k}=\underline{k}_c}$ et $\nabla^{\otimes 2}\varepsilon(\underline{k})|_{\underline{k}=\underline{k}_c}$, soit dix valeurs en tout, au moyen du système d'équations surdéterminé suivant

$$\varepsilon(\underline{k}_i) = \varepsilon(\underline{k}_c) + (\nabla\varepsilon(\underline{k})|_{\underline{k}=\underline{k}_c}, \underline{q}_i) + \tfrac{1}{2}(\nabla^{\otimes 2}\varepsilon(\underline{k})|_{\underline{k}_c}, \underline{q}_i^{\otimes 2}) \quad (B.7)$$

où les $\underline{k}_i$ sont un ensemble de points du réseau entourant $\underline{k}_c$ ($i = 1,\ldots, n > 3$) et $\underline{q}_i = \underline{k}_i - \underline{k}_c$. Comme les valeurs de $\underline{q}_i$ sont de l'ordre de grandeur des dimensions de la cellule, cette méthode peut conduire à des erreurs non négligeables dans l'évaluation des gradients, en particulier au voisinage des croisements de branches.

Pour conclure, venons-en à quelques considérations concernant la précision des méthodes Root Sampling et analytique linéaire. Nous renvoyons le lecteur aux revues de Gilat (1972, 1976) pour tout ce qui a trait aux autres méthodes ainsi qu'aux calculs.

L'erreur commise en négligeant dans (B.6) toutes les puissances de $(\underline{k}-\underline{k}_c)$ au delà d'une puissance donnée peut être estimée par le premier terme négligé. Suivant cette idée, la méthode Root Sampling, qui est d'ordre zéro en $\underline{k}-\underline{k}_c$, est entachée d'une erreur de l'ordre de $(\nabla\varepsilon(\underline{k})|_{\underline{k}=\underline{k}_c}, \underline{k}-\underline{k}_c)$. Dans le cas de la méthode analytique, l'erreur peut de la même façon être estimée à $\frac{1}{2}(\nabla^{\otimes 2}\varepsilon(\underline{k})|_{\underline{k}=\underline{k}_c}, (\underline{k}-\underline{k}_c)^{\otimes 2})$. On peut alors définir pour chacun de ces deux cas un intervalle d'énergie optimal qui vaut deux fois la valeur absolue de la moyenne des erreurs ci-dessus. Grâce à la relation (B.5), on peut calculer la

résolution optimale associée à l'intervalle d'énergie optimal. Gilat (1972) montre que cette résolution optimale, qui s'exprime en fonction de N_k, prend la forme suivante dans le cas de la méthode Root Sampling

$$N_E^{(o)} = \alpha_o N_k^{1/3} . \qquad (B.7)$$

Dans le cas de la méthode analytique, on a

$$N_E^{(1)} = \alpha_1 N_k^{2/3} . \qquad (B.8)$$

α_o et α_1 sont des constantes dont la valeur est de l'ordre de l'unité, et qui dépendent entre autre du nombre de bandes. L'erreur relative sur la fonction spectrale est directement reliée à la résolution optimale. Pour des valeurs de E qui ne sont pas trop proches de points critiques, l'incertitude relative est proportionnelle à $\left(N_E^{(i)}\right)^{-1}$, i = 1 ou 2. Soit par exemple $N_k = 1000$. Utilisant les relations (B.7) et (B.8) nous obtenons: $N_E^{(o)} \propto 10$ et $N_E^{(1)} \propto 100$. On voit qu'avec la méthode analitique, on obtient dans ce cas une résolution dix fois plus grande qu'avec la méthode Root Sampling. Notons enfin que Janak et al. (1970) ont étendu le procédé d'intégration analytique de Gilat au calcul d'intégrales curvilignes dans l'espace réciproque. Dalton et Gilat (1972) ont aussi inclu les corrections relatives aux durées de vie finies des excitations donnant naissance aux spectres I(E) et R(E).

APPENDICE C

Surface de Fermi du molybdène sous l'effet d'une distorsion uniaxiale: résultats expérimentaux et calculs récents

Nous présentons dans cet appendice une exploitation préliminaire des récentes données expérimentales de Griessen et al. (1975) concernant la surface de Fermi du molybdène sous distorsion uniaxiale. Les conditions d'expérience et la méthode de mesure sont les mêmes que celles qui ont été décrites au paragraphe 6.2. Les différentes orbites extrémales considérées, ainsi que les valeurs expérimentales correspondantes de $d\ell nA/d\sigma$ sont données sur la figure C1. La situation de ces orbites par rapport à l'ensemble de la surface de Fermi est aussi bien visible sur la figure 14. Notons que les ellipsoïdes (trous) présentent un caractère essentiellement p. Les lentilles (électrons) ont un caractère d, tandis que les boules (électrons) et les octaèdres (trous) présentent un caractère mixte. Nous disposons donc en principe de 6 valeurs expérimentales pour les aires extrémales, et de 14 valeurs pour les dérivées de ces aires par rapport à la distorsion uniaxiale de direction (001).

La méthode la plus naturelle pour établir le lien avec notre modèle théorique consisterait à adapter tous les paramètres du modèle, y compris les paramètres résonnants aux 20 données expérimentales, grâce à un procédé de moindres carrés. Pour ces calculs préliminaires, nous n'avons cependant pas eu recours à une telle méthode, qui s'avère particulièrement délicate et coûteuse. Nous nous sommes simplement contentés dereprendre les valeurs des paramètres résonnants empiriques de la table VIII, utilisés au chapitre VI pour les calculs relatifs aux lentilles. Nous avons aussi négligé le couplage spin-orbite: en effet, tel qu'il est introduit dans notre modèle il est incapable de rendre compte d'une contri-

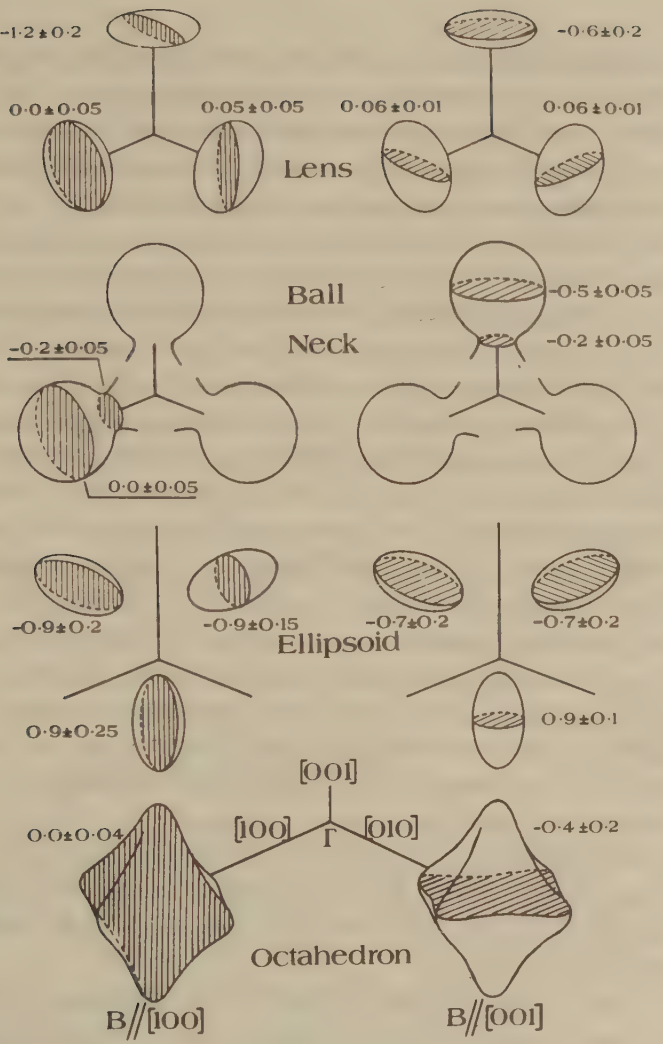


Fig. C1 Valeurs expérimentales de $1/A\ dA/d\sigma$ (10^{-6} bar^{-1}) pour la surface de Fermi du molybdène (d'après Griessen et al., 1975).

bution anisotrope aux dérivées des aires extrémales, et n'apporte par conséquent que peu d'informations nouvelles. Nous devons en même temps laisser de côté les informations relatives aux cercles du col et de la lentille, qui se confondent dans cette approximation; le gradient d'énergie n'est alors plus défini sur cette orbite unique (voir figures 14 et C2). Tous les calculs de dérivées ont été effectués au moyen de la méthode analytique décrite au paragraphe 6.4. Les éléments de matrice des différents opérateurs sont donnés dans les tables X à XIII. Nous avons pris en considération les ensembles des trois premiers voisins dans l'espace direct, ainsi que les six premiers vecteurs du réseau réciproque, choisis en fonction de la symétrie de chacune des orbites analysées. Comme nous disposons maintenant d'informations se rapportant aux ellipsoïdes centrés en N, qui sont définis par le sommet de la première bande parabolique (voir figures 23 et 24), nous avons dû introduire un paramètre supplémentaire V_o dans l'opérateur H_{ss}. Ce paramètre représente l'élément de matrice diagonal du pseudopotentiel, et permet de rendre correctement compte de la position relative des bandes s-p et d. Il faut remarquer ici que l'introduction de ce paramètre de bande supplémentaire V_o est au fond superflue, puisque la relation (28) de Pettifor (1969) permet en principe de calculer analytiquement tous les éléments de matrice $v_{gg'}(\underline{k})$ du potentiel en termes de Γ, E_d et des vecteurs du réseau réciproque; ce calcul serait toutefois très compliqué.

Enfin, aussi longtemps que nous ne nous intéressons qu'aux niveaux d'énergie voisins du niveau de Fermi, le calcul nous a montré qu'il est possible de négliger les éléments de matrice non diagonaux ($\underline{g} \neq \underline{g}'$) du potentiel.

Comme nous disposons maintenant d'un nombre suffisant de données expérimentales indépendantes concernant les dérivées

des aires extrémales, il est possible d'introduire explicitement, comme paramètre supplémentaire, la dérivée $E'_d = dE_d/d\rho \,|_{\rho=1}$. Rappelons ici que les paramètres résonnants E_d et Γ interviennent dans H_{sd} ainsi que dans le second terme de H_{dd} par l'intermédiaire du rapport (6.1), que nous considérons par hypothèse comme étant peu sensible à une distorsion du réseau. Nous pouvons ainsi négliger les dérivées des paramètres résonnants dans ces parties des éléments de matrice et seule la dépendance de E'_d apparaît encore par dérivation du premier terme $E_d \delta_{mm'}$ de H_{dd}.

Nous devons donc encore expliciter le paramètre E'_d de l'expression (6.35), obtenue par dérivation de (6.32a)

$$\left.\frac{\partial k_y^{(i)}}{\partial \rho}\right|_{\substack{\rho=1 \\ i=1,2}} = -\left(\varepsilon_{n,\rho}|_{\rho=1} + \varepsilon_{n,E_d} E'_d|_{\rho=1} - E'_F|_{\rho=1}\right)/\varepsilon_{n,y} \,, \qquad (C.1)$$

En notant que dans cette écriture, la dérivée $\varepsilon_{n,\rho}$ est prise à E_d constant, on obtient la relation suivante

$$\left.\frac{dA}{d\rho}\right|_{\rho=1} = \int_C \frac{\varepsilon_{n,\rho}|_{\rho=1} + \varepsilon_{n,E_d} E'_d|_{\rho=1} - E'_F|_{\rho=1}}{\varepsilon_{n,y}} \, dk_x \,. \qquad (C.2)$$

C'est cette expression qui est calculée par le programme UNIAX, dont nous faisons usage pour cette étude (voir appendice A).

Nous allons maintenant brièvement décrire comment les paramètres ont été évalués. Nous disposons au total de 6 paramètres ajustables: la largeur de résonance Γ, la position de la résonance E_d et sa dérivée par rapport à la distorsion E'_d, le coefficient $v_{gg}(\underline{k}) = V_o$, le niveau de Fermi E_F et sa dérivée par rapport à la distorsion E'_F. Ayant introduit dans notre modèle les valeurs de E_d et Γ tirées de la table VIII, nous avons utilisé les 6 valeurs expérimentales des aires pour déterminer

TABLE C I

Aires extrémales (ua) et masses effectives cyclotroniques pour le molybdène. Les valeurs théoriques de Koelling et al. (1974) sont données à titre de comparaison.

Orbite	H	A_{exp}	$A_{th}^{\dagger}$	Erreur	A_{th} Koel. et al.	Erreur	$\lvert m^*_{exp} \rvert$	m^*_{th}	m^*_{th} Koel. et al.
Lent.(001)	010	0,0138	0,0117	- 15 %				0,22	
	001	0,0219	0,0239	9 %				0,28	
	110	0,0137	0,0115	- 16 %	0,0170	24 %	0,29	0,21	0,25
Boule(001)	001	0,0844	0,0877	4 %	0,0914	8 %		0,61	0,64
Oct. (001)	001	0,401	0,421	5 %	0,411	2 %	1,22	-0,87	-0,93
Ellips.(110)	100	0,0797	0,0814	2 %				-0,34	
	001	0,0605	0,0623	3 %	0,0685	13 %	0,39	-0,29	-0,30
	110	0,0703	0,0725	3 %	0,0804	14 %	0,43	-0,31	-0,36
	$1\bar{1}0$	0,0974	0,0970	0 %	0,1166	20 %	0,57	-0,44	-0,43

$^{\dagger}E_F$ = 0,542 Ryd

TABLE C II

Valeurs expérimentales et théoriques des aires extrémales de la surface de Fermi du molybdène, ainsi que leur dépendance d'une distorsion uniaxiale de direction {001}

Orbite	Lieu	H	A_{exp} (ua)	A_{th} (ua)	$\frac{d\ell nA}{d\sigma}\Big\|_{exp}$ (10^{-6} bar^{-1})	$\frac{d\ell nA}{d\sigma}\Big\|_{th}$ (10^{-6} bar^{-1})	$\frac{\partial \ell nA}{\partial \sigma}$ (10^{-6} bar^{-1})	$\frac{\partial \ell nA}{\partial E_F}$ (Ryd^{-1})	$\frac{\partial \ell nA}{\partial E_d}$ (Ryd^{-1})
Lentille	001	010	0,0138	0,0117	-1,2±0,2	0,2	0,62	59	-58
	100	010	0,0138	0,0117	0,05±0,05	-0,2	0,17	59	-58
	100	001	0,0138	0,0117	0,06±0,01	-0,2	0,20	59	-58
Boule	100	100	0,0844	0,0877	0,0 ±0,05	-0,1	0,04	22	-21
	001	001	0,0844	0,0877	-0,5 ±0,05	0,4	0,56	22	-21
Octaèdre	100	100	0,401	0,421	0,0 ±0,04	0,1	0,12	- 6	6
	001	001	0,401	0,421	-0,4 ±0,2	-0,6	-0,65	- 6	6
Ellipsoide	110	100	0,0797	0,0814	0,9 ±0,25	0,8	0,69	-13	6
	101	100	0,0797	0,0814	-0,9 ±0,2	-1,3	-1,52	-13	6
	101	001	0,0797	0,0814	-0,7 ±0,2	-0,7	-0,82	-13	6
	101	010	0,0605	0,0623	-0,9 ±0,15	-1,3	-1,64	-15	6
	110	001	0,0605	0,0623	0,9 ±0,1	1,0	0,83	-15	6

E_F = 0,542 Ryd $dE_F / d\sigma = -1,6 \times 10^{-8}$ Ryd bar^{-1} $dE_d / d\sigma = -0,9 \times 10^{-8}$ Ryd bar^{-1}

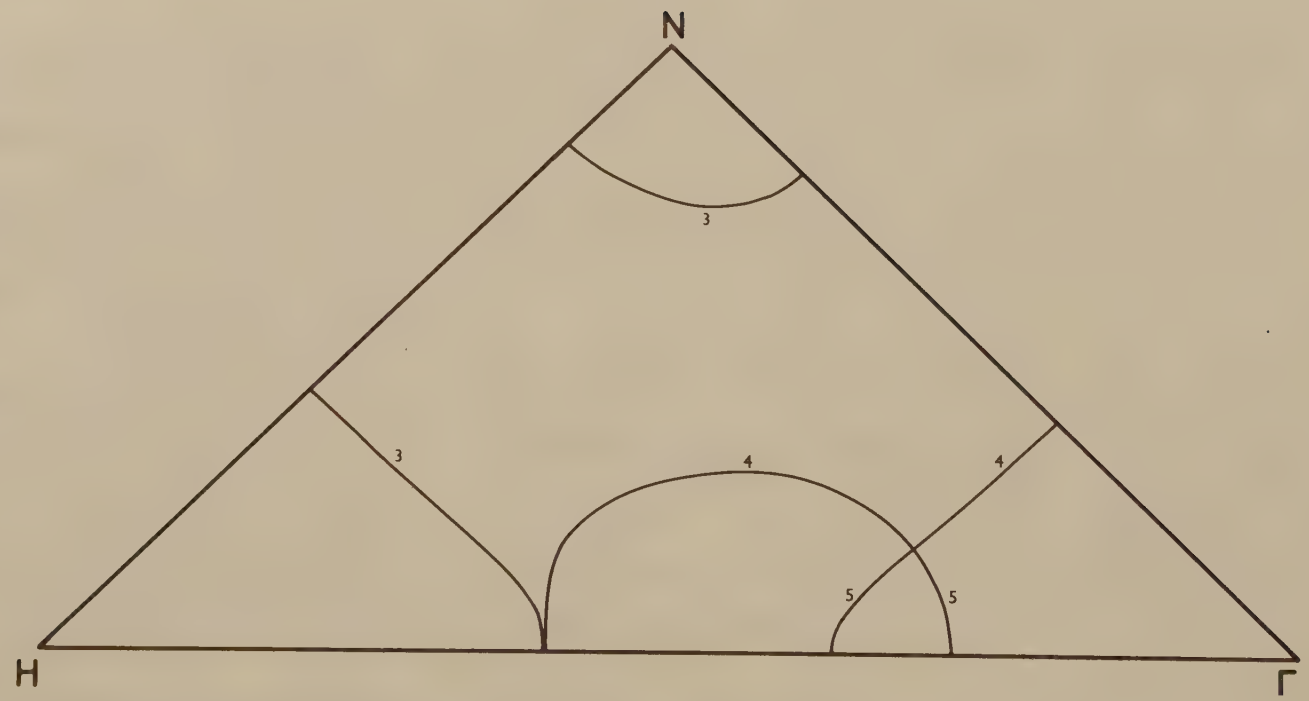


Fig. C2 Coupe de la surface de Fermi du molybdène dans le plan (100). Les chiffres indiquent l'indice de bande correspondant.

les paramètres V_o et E_F. Nous avons obtenu les valeurs moyennes suivantes

$$\begin{aligned} V_o &= 0{,}095 \text{ Ryd} , \\ E_F &= 0{,}542 \text{ Ryd} . \end{aligned} \qquad (C.3)$$

Utilisant le facteur de conversion (6.29), la relation (C.2) peut s'écrire sous la forme

$$\frac{d\ell nA}{d\sigma} = \left.\frac{\partial \ell nA}{\partial \sigma}\right|_{E_F,E_d} + \left.\frac{\partial \ell nA}{\partial E}\right|_{\sigma,E_d} \frac{dE_F}{d\sigma} + \left.\frac{\partial \ell nA}{\partial E_d}\right|_{\sigma,E_F} \frac{dE_d}{d\sigma} . \qquad (C.4)$$

Au moyen du programme UNIAX, nous pouvons calculer pour chaque orbite les trois dérivées partielles apparaissant dans le second membre de (C.4). En égalant ce dernier aux 12 résultats expérimentaux disponibles, nous obtenons un système linéaire surdéterminé pour les inconnues $dE_F/d\sigma$ et $dE_d/d\sigma$. La compatibilité du système d'équations est acceptable, abstraction faite des deux équations relatives à la lentille et à la boule sur {001}; on obtient donc les valeurs suivantes pour ces deux paramètres

$$\begin{aligned} dE_F/d\sigma &= -1{,}6 \cdot 10^{-8} \text{ Ryd bar}^{-1} , \\ dE_d/d\sigma &= -0{,}9 \cdot 10^{-8} \text{ Ryd bar}^{-1} . \end{aligned} \qquad (C.5)$$

Les résultats sont rassemblés dans lestables C I et C II, et une coupe de la surface de Fermi dans le plan (001) est représentée sur la figure C 2. Dans la table C I, nous donnons les valeurs expérimentales des aires extrémales et des masses effectives, les valeurs correspondantes calculées au moyen de notre modèle ainsi que les valeurs obtenues par Koelling et al. (1974) sur la base d'un calcul APW relativiste. En considérant les erreurs par rapport aux valeurs expérimentales, on constate que notre modèle décrit très bien les aires extrémales, sauf

en ce qui concerne les lentilles. La raison provient du fait que cette dernière surface dépend fortement du couplage spin-orbite, qui a été négligé dans nos calculs. Les masses effectives ont été obtenues en appliquant la formule (6.9). On voit que nos valeurs sont très voisines de celles de Koelling et al., ce qui laisse supposer que notre structure de bande au voisinage du niveau de Fermi doit être correcte.

Dans la table C II, nous donnons les valeurs expérimentales et théoriques des aires extrémales, ainsi que de leur dérivée par rapport à la distorsion uniaxiale. Nous y avons joint également les valeurs des trois dérivées partielles qui interviennent dans la relation (C.4). On constate immédiatement que l'accord entre l'expérience et la théorie, qui est relativement bon pour les ellipsoïdes et les octaèdres, est assez médiocre pour les boules et les lentilles. A priori, cela peut paraître plutôt surprenant, puisque nous avions obtenu au chapitre VI des résultats très satisfaisants, en ne prenant en considération que les lentilles. Il faut remarquer cependant que dans ce cas, nous avions pu ajuster très simplement le niveau de Fermi, puisque nous n'avions qu'un seul type d'orbite à disposition. Or nous avons démontré par la suite que le comportement des lentilles sous distorsion est extrêmement sensible à l'hybridation et à la valeur de l'énergie de Fermi. Il ne faut donc pas s'étonner qu'avec des aires trop petites de 15 % et des valeurs élevées des dérivées $\partial \ell nA/\partial E_F$ et $\partial \ell nA/\partial E_d$, il n'est pas possible d'obtenir un accord raisonnable avec l'expérience. Il reste cependant à savoir si un tel accord est réalisable pour l'ensemble de la surface de Fermi, sans introduire une dépendance à l'égard de la distorsion de l'interaction spin-orbite. Il est clair que cette dernière peut influencer considérablement le comportement d'une surface de faible extension spatiale comme la lentille; nous doutons cependant que le

couplage spin-orbite puisse aussi améliorer l'accord des calculs relatifs à l'octaèdre, qui est peu sensible à cette interaction. Griessen et al. (1976) tentent actuellement d'interpréter les résultats expérimentaux de la table C II au moyen de la méthode KKR relativiste. Ils disposent pour cela de 12 paramètres ajustables (5 déphasages, le niveau de Fermi et leur dérivée par rapport à la distorsion). Malgré l'inclusion du couplage spin-orbite et le nombre élevé de paramètres, les résultats préliminaires ne semblent pas indiquer un accord avec l'expérience très supérieur au nôtre. On peut alors raisonnablement se demander si l'hypothèse du potentiel muffin-tin, qui est à la base de la théorie KKR comme de l'hamiltonien modèle de Pettifor, n'est pas responsable de ces différences. Des données relatives à d'autres métaux de transition seraient nécessaires pour mettre en évidence une divergence systématique possible. Compte tenu de ces réserves, remarquons toutefois que l'hypothèse consistant à considérer le rapport (6.1) comme étant relativement insensible à une distorsion du réseau semble justifiée.

Pour conclure, notons encore que la valeur de $dE_F/d\sigma$ est fort voisine de celle que nous avons trouvée au chapitre VI, ce qui est très encourageant. Il est par contre délicat de discuter la valeur obtenue pour le second paramètre $dE_d/d\sigma$, qui rend compte de la variation de la position moyenne de la bande d sous les effets combinés du changement de volume et de structure. De manière générale, il est difficile de mettre en relation directe avec le potentiel les informations contenues dans les paramètres résonnants et leurs dérivées. Il découle de l'analyse de Pettifor (1970) que pour une bande d remplie ou presque remplie (métaux nobles), la principale contribution à $dE_d/d\sigma$ doit provenir d'interactions "hard-core". En principe, l'évaluation de cette grandeur pourrait

se faire au moyen d'un calcul Hartree-Fock self-consistant; les difficultés pratiques semblent cependant considérables, de sorte qu'à l'heure actuelle, ce problème n'a pas encore été abordé.

REFERENCES

ABATE,E., et ASDENTE,M.,1965,Phys.Rev.,140,A1303

ALLAN,G.,LEMAN,G.,et LENGLART,P.,1968,J.Physique,29,885

ANDERSEN,O.K.,1970,Phys.Rev.B,2,883

——— 1975,Phys.Rev.B,12,3060

BIELL,A.,GRIESSEN,R.,et POSTERNAK,M.,1973,Helv.Phys.Acta,46,423

BORN,M.,et HUANG,K.,1968,Dynamical Theory of Crystal Lattices, Clarendon Press, Oxford.

BOSACCHI,B.,KETTERSON,J.B.,et WINDMILLER,L.R.,1970,Phys.Rev.B, 2,3025

BOUCKAERT,L.P.,SMOLUCHOWSKI,R.,et WIGNER,E.P.,1936,Phys.Rev., 50,58

BURDICK,G.A.,1963,Phys.Rev.,129,138

COHEN,M.L.,et HEINE,V.,1970,Solid State Physics,vol.24,38-248

DALTON,N.W.,1971,Computational Methods in Band Theory, Plenum Press, New York - London, 225-259

DALTON,N.W.,et GILAT,G.,1972,Solid State Comm.,10,287

DAS,S.G.,KOELLING,D.D.,et MUELLER,F.M.,1973,Solid State Comm., 12,89

DEKHTYAR,Y.,PANFILOV,A.S.,SVECHKARÉV,I.V.,et FEDCHENKO,R.G., 1971,Sov.Phys.JETP,33,185

EHRENREICH,H.,et HODGES,L.,1968,Methods in Computational Physics,vol 8,Academic Press,New York-London 149-192

EVANS,R.,GASPARI,G.D.,et GYORFFY,B.L.,1973,J.Phys.F,3,39

EWALD,P.,1921,Ann.Phys.,64,253

FAULKNER,R.A.,1971,Computational Methods in Band Theory, Plenum Press, New York - London, 16-24

FEATHERSTON,F.H.,et NEIGHBOURS,J.R.,1963,Phys.Rev.,130,1324

FISCHER,Ø.,PETER,M.,et STEINEMANN,S.,1969,Helv,Phys.Acta,42,459

FRIEDEL,J.,1956,Can.J.Phys.,34,1190

FRIEDEL,J.,LENGLART,P.,et LEMAN,G.,1964,J.Phys.Chem.Solids, 25,781

GILAT,G.,et RAUBENHEIMER,L.J.,1966,Phys.Rev.,144,390

GILAT,G.,et KAM,Z.,1969,Phys.Rev.Lett.,22,715

GILAT,G.,et BOHLIN,L.,1969,Solid State Comm.,7,1727

GILAT,G.,1972,J.Comput.Phys.,10,432

——— 1975, communication privée

——— 1976,Methods in Computational Physics,à paraître, Academic Press, New York - London

GRIESSEN,R.,et OTT,H.R.,1972,Phys.Rev.Lett.,29,1159

GRIESSEN,R.,et SORBELLO,R.S.,1972,Phys.Rev.B,6,2198

GRIESSEN,R.,1973, thèse de doctorat

GRIESSEN,R.,et SORBELLO,R.S.,1974,J.Low Temp.Phys.,16,274

GRIESSEN,R.,STANLEY,D.J.,FAWCETT,E.,POSTERNAK,M.,et JOSS,W.,1975, Electronic Properties of Solids under High Pressure, Leuven

GRIESSEN,R.,LEE,M.J.G.,et STANLEY,D.J.,1976, à paraître

HEINE,V.,1967,Phys.Rev.,153,673

——— 1969,The Physics of Metals 1. Electrons,Cambridge Univ.Press,1-61

HODGES,L.,EHRENREICH,H.,et LANG,N.D.,1966,Phys.Rev.,152,505

HODGES,L.,WATSON,R.E.,et EHRENREICH,H.,1972,Phys.Rev.B,5,3953

HOEKSTRA,J.A.,et STANFORD,J.L.,1973,Phys.Rev.B,8,1416

HUBBARD,J.,1967,Proc.Phys.Soc.,92,921

HUBBARD,J.,et DALTON,N.W.,1968,J.Phys.C,1,1637

HUBBARD,J.,1969,J.Phys.C,2,1222

IVERSON,R.J.,et HODGES,L.,1973,Phys.Rev.B,8,1429

JACOBS,R.L.,1968,J.Phys.C,1,492

JANAK,J.F.,EASTMAN,D.E.,et WILLIAMS,A.R.,1970,Solid State Comm., 8,271

JEPSON,O.,et ANDERSON,O.K.,1971,Solid State Comm.,9,1763

KAM,Z.,et GILAT,G.,1968,Phys.Rev.,175,1156

KATO,T.,KOBAYASHI,T.,et NAMIKI,M.,1960,Progr.Theoret.Phys. (Kyoto), Suppl.,15,3

KETTERSON,J.B.,KOELLING,D.D.,SHAW,J.C.,et WINDMILLER,L.R.,1975, Phys.Rev.B,11,1447

KOELLING,D.D.,MUELLER,F.M.,ARKO,A.J.,et KETTERSON,J.B.,1974, Phys.Rev.B,10,4889

KOHN,W.,et ROSTOKER,N.,1954,Phys.Rev.,94,1111

KORRINGA,J.,1947,Physica,19,392

KOSTER,G.F.,DIMMOCK,J.O.,WHEELER,R.G.,et STATZ,H.,1964,
Properties of the thirty-two point groups,
M.I.T. Press, Cambridge, Massachusetts

LANDSBERG,P.T.,1969,Solid State Theory,Methods and Applications,
Wiley-Interscience, London

LEIGH,R.S.,1951,Phil.Mag.,42,139

LIFSHITZ,I.M.,et KOSEVICH,A.M.,1956,Soviet Phys.JETP,2,636

MUELLER,F.M.,1967,Phys.Rev.,153,659

MUELLER,F.M.,GARLAND,J.W.,COHEN,M.H.,et BENNEMANN,K.H.,1971,
Ann.Phys.,67,19

ORTELLI,J.,1976,thèse de doctorat, à paraître

PETER,M.,1973,Phys.Lett.,44A,337

——— 1974,Solid State Comm.,14,271

PETER,M.,KLOSE,W.,ADAM,G.,ENTEL,P.,et KUDLA,E.,1974,Helv.Phys.
Acta,47,807

PETTIFOR,D.G.,1969,J.Phys.C,2,1051

——— 1970,J.Phys.C,3,366

——— 1970,Phys.Rev.B,2,3031

——— 1972,J.Phys.C,5,97

——— 1975,communication privée

PHILLIPS,J.C.,1956,Phys.Rev.,104,1263

PHILLIPS,J.C.,et MUELLER,F.M.,1967,Phys.Rev.,155,594

POSTERNAK,M.,STEINEMANN,S.,et PETER,M.,1968,Helv.Phys.Acta,
41,1296

POSTERNAK,M.,et STEINEMANN,S.,1970,Solid State Comm.,8,1373

——— 1971,Helv.Phys.Acta,44,575

——— 1972,International Conference on
Band Structure of Solids,
Exeter

——— 1973,Helv.Phys.Acta,46,4

POSTERNAK,M.,WAEBER,W.B.,GRIESSEN,R.,JOSS,W.,VAN DER MARK,W.,
WEJGAARD,W.,1975,J.Low Temp. Phys.,21,47

POSTERNAK,M.,WAEBER,W.B.,et JOSS,W.,1976, à paraître

RAUBENHEIMER,L.J.,et GILAT,G.,1966,ORNL-TM-1425

——— 1967,Phys.Rev.,157,586

——— 1968,PEL-178

SCHOENFLIESS,A.,1923,Theorie der Kristalstruktur,Borntraeger, Berlin

SEGALL,B.,1962,Phys.Rev.,125,109

SHAW,J.C.,KETTERSON,J.B.,et WINDMILLER,L.R.,1972,Phys.Rev.B, 5,3894

SLATER,J.C.,1937,Phys.Rev.,51,846

SLATER-J.C.,et KOSTER,G.F.,1954,Phys.Rev.,94,1498

SLATER,J.C.,1965,Quantum Theory of Molecules and Solids,vol.2, McGraw-Hill Book Company, New York

SMITH,N.V.,et MATTHEISS,L.F.,1974,Phys.Rev.B,9,1341

SPARLIN,D.M.,et MARCUS,J.A.,1966,Phys.Rev.,144,484

SVECHKAREV,I.V.,et PLUZHNIKOV,V.B.,1973,Phys.Stat.Sol.,55,315

SVECHKAREV,I.V.,et PANFILOV,A.S.,1974,Phys.Stat.Sol.(b),63,11

VAN HOVE,L.,1953,Phys.Rev.,89,1189

WAEBER,W.B.,et STOLL,E.P.,1972,Physica,58,88

WAEBER,W.B.,et SHIVELY,J.E.,1973a,Physica,65,88

——— 1973b,Physica,65,240

——— 1973c,Physica,68,409

WAEBER,W.B.,et AVERBUCH,P.,1976,"Electronic Shear Elasticity" à paraître

WAEBER,W.B.,1976,à paraître

WEGSTEIN,J.,1960,CACM,3,74

WEISS,P.,thèse de doctorat, à paraître

WILKINSON,J.H.,1965,The Algebraic Eigenvalue Problem, Clarendon Press,Oxford

WILLENS,R.H.,SCHREIBER,H.,BUEHLER,E.,et BRASEN,D.,1969, Phys.Rev.Lett.,23,413

ZIMAN,J.M.,1971,Solid State Physics,vol.26,1-101

REMERCIEMENTS

J'exprime toute ma gratitude au Professeur S. Steinemann, directeur de thèse, pour la bienveillance et l'intérêt qu'il m'a toujours témoignés.

Toute ma reconnaissance va aussi au Docteur W.B. Waeber qui, en raison de sa haute compétence dans ce domaine de la physique, m'a donné de précieux conseils et a suivi mon travail avec beaucoup de dévouement.

Celui-ci n'aurait pas non plus été possible sans les données expérimentales fournies par le Docteur R. Griessen, de l'EPFZ. Je garderai le meilleur souvenir de l'atmosphère de coopération et d'amitié qui a régné entre nous.

J'exprime en outre mes remerciements au Professeur M. Peter avec qui j'ai eu de nombreux entretiens enrichissants.

Le Docteur D. Pettifor avait proposé le modèle qui nous a rendu de grands services, et je le remercie de l'intérêt qu'il m'a témoigné.

Le Docteur P. de la Harpe m'a fait bénéficier de ses connaissances en mathématiques, et Monsieur W. Joss, à la suite du Docteur Griessen, a poursuivi les travaux expérimentaux. A eux également, ainsi qu'à mes collègues et amis de l'IPE, va toute ma gratitude.

Je remercie enfin Mademoiselle Y. Magnenat, Madame E. Spielmann et Madame W.B. Waeber pour l'excellent ouvrage de dessin, de photographie et de dactylographie.

Ce travail a bénéficié de l'aide financière du Fonds National Suisse pour la Recherche Scientifique.